AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER KÖNIGL. TIERÄRZTLICHEN HOCHSCHULE ZU DRESDEN

DIREKTOR: OBERMEDIZINALRAT PROFESSOR DR. KUNZ-KRAUSE

BEITRAG ZUR GESCHICHTE, CHEMIE UND TOXIKOLOGIE DER TANNOIDE SOWIE IHRER BEDEUTUNG ALS FISCHGIFTE

INAUGURALDISSERTATION

VERFASST UND ZUR ERLANGUNG DER VETERINÄRMEDIZINISCHEN DOKTORWÜRDE EINER HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT LEIPZIG, VERSTÄRKT DURCH DAS PROFESSORENKOLLEGIUM DER TIERÄRZTLICHEN HOCHSCHULE ZU DRESDEN

VORGELEGT VON

TIERARZT PAUL ANGER
AUS ANNABERG IM ERZGEBIRGE

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

DRUCK VON B. G. TEUBNER IN DRESDEN 1914

Gedruckt mit Genehmigung der durch die ordentlichen Professoren der Königlichen Tierärztlichen Hochschule zu Dresden verstärkten medizinischen Fakultät der Universität zu Leipzig

17. Juli 1914

Referent:

Herr Obermedizinalrat Professor Dr. KUNZ-KRAUSE

MEINEM LIEBEN ONKEL UND MEINER LIEBEN TANTE PILZ IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET VOM

VERFASSER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545822_0013

Vorwort.

Die vorliegende Dissertation verfolgt den Zweck, alles, was in geschichtlicher, chemischer und toxikologischer Beziehung von den Tannoiden bekannt und in der Literatur zerstreut aufgezeichnet ist, in kurzer und übersichtlicher Weise zusammenzufassen und den Nachweis zu führen, ob beziehungsweise in wieweit die Tannoide schädlich für die Fischzucht sind.

In diesem Sinne wurde mir das vorliegende Thema von dem Direktor des Chemischen Instituts der Königl. Tierärztl. Hochschule zu Dresden, Herrn Obermedizinalrat Professor Dr. Kunz-Krause, überlassen.

Es ist mir bei Drucklegung der Arbeit ein besonderes Bedürfnis, meinem hochgeschätzten Lehrer für die freundliche Überlassung des Themas, sowie für die lehrreichen Ratschläge und für die tatkräftige Förderung der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Cottbus, im Juli 1914.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Geschichtliches 1

II. Definition des Begriffes Tannoide 2

III. Klassifikation der Tannoide . 3

IV. Physiologie der Tannoide . 8

V. Vorkommen der Tannoide . 11

1. in Pilzen 11
2. in Gallen 11
3. in Früchten 12
4. in Rhizomen 12
5. in Blättern 13
6. in Rinden 13
7. im Holze 13

VI. Tannogene 14

1. Protocatechusäure . . . 14
2. Gallussäure 15
3. Kaffeesäure 18

VII. Galloanhydride 19

1. Chebulinsäure 19

VIII. Oxydationsprodukte der Oxysäuren der Gallussäurereihe 21

1. Ellagsäure 21
2. Ellagentannoid 23

IX. Phlobaphentannoide 23

1. Tormentilltannoid . . . 23
2. Ratanhiatannoid . . . 24
3. Arecatannoid 25
4. Kastanientannoid . . . 25
5. Filixtannoid 26
6. Chinatannoid 28
7. Quebrachotannoid . . . 29
8. Celastrustannoid . . . 30
9. Andatannoid 30
10. Erlentannoid 30
11. Tannoide der Rosaceen . 32
12. Quercitannoide 32
13. Salixtannoid 34
14. Ulmentannoid. 34
15. Callutannsäure 35
16. Rhodotannsäure 36
17. Leditannsäure 36

Seite

18. Tannoide aus Polygonum bistorta 36
19. Kinotannoid 37

X. Tannoide mit verschiedenen Abbauprodukten 37

1. Becuibatannoid 37
2. Maclurintannoid 38
3. Hopfentannoid 39
4. Cocatannoid 40
5. Tannoid von Juglans regia 40
6. Sequoiatannoid 40
7. Rheumtannoid 41
8. Fabianaglykotannoid . . 44
9. Galläpfeltannoid. . . . 46
10. Hamamelistannoid . . . 50
11. Euphrasiatannoid . . . 53
12. Kaffee- (Mate-) Tannoid . 54
13. Granattannoid 56
14. Anacahuittannoid . . . 56
15. Atherospermatannoid . . 57
16. Catechutannoid 57
17. Cedrelatannoid 58
18. Weintannoide 59
19. Teetannoid 59
20. Tannoide der Nymphaeaceen 60
21. Helianthtannoid 61
22. Gelbschotentannoid. . . 63
23. Rhamnustannoid. . . . 63
24. Coniferentannoide . . . 64
25. Asperulatannoid . . . 65
26. Rhustannoid 66
27. Ipecacuanhatannoid . . 66
28. Fraxinustannoid 66
29. Bixatannoid 67

XI. Analytische Hilfsmittel zur Erkennung der Tannoide . . 68

XII. Anwendung der Tannoide . 72

XIII. Experimenteller Teil . . . 74

XIV. Schlußfolgerung 84

XV. Zusammenfassung 87

Literaturverzeichnis.

I. u. II. Geschichtliches und Definition.

1. H. Kunz-Krause: Pharm. Zentralhalle 1898 Bd. 39 S. 53, 401, 421, 441, 913, 936.
2. Homer: Ilias VII 220—223.
3. H. Kunz-Krause: a. a. O. S. 54.
4. Werke des Hippokrates 1839—61 V. 440.
5. Pedanii Dioscorides: Medic. materiae lib. VI.
6. Braemer: Les Tannoides, Toulouse.
7. H. Kunz-Krause: Real-Enzyklopädie der ges. Pharm. 2. Aufl. Bd. V, S. 602.
8. Plinius: Lib. XVI 9, XXIV 5, XXXIV 26.
9. Beilstein: Handbuch der org. Chemie, 2. Aufl. III S. 431.
10. Waage: Berichte der Deutsch. pharm. Ges. 1, 1891 S. 92.
11. Nickel: Naturwissenschaftl. Wochenschrift 1889 S. 309, 1891 S. 91.
12. Schmidt: Ausf. Lehrbuch der pharm. Chemie 1889 Bd. II S. 1067.
13. Czapek: Biochemie der Pflanzen 1905, Bd. II, S. 569.
14. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe Bd. I S. 345, 455.
15. Waage: Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. I 1891 S. 94.
16. H. Kunz-Krause: a. a. O. S. 421.

III. Klassifikation der Tannoide.

1. Waage: a. a. O. S. 92.
2. Kunz-Krause: Pharm. Zentralhalle 1898 S. 404.
3. Kunz-Krause: Real-Enzyklopädie d. ges. Pharm. II. Aufl., Bd. V, S. 602.
4. Geiger: Handbuch d. Pharm. Bd. I S. 1830.
5. Berzelius: Traité de Chimie.
6. Wagner: Ztschr. f. anal. Chemie V S. 1.
7. Beilstein: Handbuch d. org. Chemie.
8. E. Schmidt: Ausf. Lehrbuch d. pharm. Chemie Bd. I S. 1070.
9. Kunz-Krause: a. a. O. 1898.
10. Braemer: Les Tannoides, Toulouse.
11. Kunz-Krause: Pharm. Zentralhalle 1898 S. 421.

IV. Physiologie der Tannoide.

1. Czapek: Biochemie d. Pflanzen 1905 Bd. II S. 569.
2. Schleiden: Grundriß der wiss. Botanik 1849. I 149.
3. Hartwig: Bot. Zeitung 1865 Nr. 7.
4. Wiegand: Bot. Zeitung 1862 Nr. 16.
5. Rochleder: Phytochemie, Leipzig 1854.
6. Kraus: Grundlinien zu einer Physiologie der Gerbstoffe 1889.
7. Mielke: Realschule vor dem Holstentore zu Hamburg, Osterprogramm 1892/93: Über die Stellung der Gerbsäure im Stoffwechsel der Pflanzen.
8. Kunz-Krause: Pharm. Zentralhalle 1898.

V. Vorkommen der Tannoide.

1. Dr. Zellner: Chemie der höheren Pilze, Leipzig 1907.
2. Czapek: Biochemie d. Pflanzen Bd. II S. 580.
3. a. a. O.
4. a. a. O.
5. a. a. O.
6. a. a. O.

VI. Tannogene.

1. Protocatechusäure.

1. Beilstein: Handbuch d. org. Chemie Bd. II S. 1739.
2. ebenda, Bd. II S. 1744.

2. Gallussäure.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe Bd. I S. 457.
2. Limpricht: Lehrbuch der Chemie Bd. II S. 643.
3. Gotthilf Wilh. Schwartze: Pharm. Tabellen od. Arzneimittellehre. Leipzig 1833.
4. Beilstein: Handbuch d. org. Chemie II 902.
5. Braemer: Les Tannoides, Toulouse.
6. Geiger: Handb. d. Pharm. I 2 S. 855.
7. Hausmann: Beitr. zur Kenntnis des Galloflavins. Diss. Bern 1896.

3. Kaffeesäure.

1. Beilstein: Handbuch d. org. Chemie II 1075.

VII. Galloanhydride.

1. Chebulinsäure.

1. Fridolin: Diss. Dorpat 1884.
2. Adolphi: Arch. d. Pharm. 1872 S. 684.
3. Thoms: Das Eutannin; Apotheker-Zeitung 1906 Nr. 36.

VIII. Oxydationsprodukte der Oxysäuren der Gallussäurereihe.

1. Ellagsäure.

1. Braemer: Les Tannoides, Toulouse, S. 86.
2. Jahresversammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Dresden 1907.
3. Arch. d. Pharm. Bd. 248, S. 202.
4. Kunz-Krause: Arch. d. Pharm. 1898.
5. Husemann-Hilger: Die Pflanzenstoffe Bd. I S. 342. 461.
6. Beilstein: Handb. d. org. Chemie II 1084.

2. Ellagentannoid.

1. Husemann-Hilger: Die Pflanzenstoffe.
2. Braemer: Les Tannoides, Toulouse.

IX. Phlobaphentannoide.

1. Tormentilltannoid.

1. Braemer: Les Tannoides, Toulouse, S. 57.
2. Rembold: Ann. Chem. Pharm. 145. 5.
3. Schwartze: a. a. O

2. Ratanhiatannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 1097.
2. Braemer: Les Tannoides, Toulouse, S. 47.
3. Heppe: Chem. Reaktionen S. 160.
4. Schwartze: a. a. O.

3. Arecatannoid.

1. Braemer: a. a. O. S. 30.

4. Kastanientannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 827.
2. Beilstein: Handb. d. org. Chemie I 685.
3. Braemer: a. a. O. S. 46.

5. Filixtannoid.

1. Braemer: a. a. O. S. 26.
2. Dr. Wollenweber: Arch. d. Pharm. Bd. 244, Heft 6, 7.
3. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe I 326.
4. Beilstein: Handb. d. org. Chemie I 590.

6. Chinatannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe I 1403.
2. Berzelius: Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., 6, 246.
3. R. Schwarz: Journal f. prakt. Chem. 56. 76.
4. Heppe: Chem. Reaktionen S. 157.

7. Quebrachotannoid.

1. Real-Enzyklopädie d. ges. Pharm. X 516.
2. Separatabdruck aus der Fachzeitschrift „Der Ledermarkt“: Dr. Körner, über den Gerbstoff des Quebrachoholzes.

8. Celastrustannoid.

1. Arch. Pharm. 1878, S. 113.

9. Andatannoid.

1. Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. XV 225.
2. Braemer: a. a. O. S. 67.

10. Erlentannoid.

1. Braemer: a. a. O.
2. Arch. Pharm. 1870, I 215.

3. Beilstein: Handb. d. org. Chemie III, 342.

11. Tannoide der Rosaceen.

1. Sitzungsber. d. Akad. der Wissenschaften, Wien, 1886. LIX. S. 819.
2. Beilstein: Handb. d. org. Chemie I 689.
3. Apotheker-Zeitung 1895 Nr. 25, 127.
4. Braemer: a. a. O. S. 57.
5. Braemer: a. a. O. S. 57.

12. Quercitannoide.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe I 440.
2. Braemer: a. a. O. S. 30.
3. Sitzungsber. d. Akad. der Wissensch. Wien, LVI, 367.
4. Husemann-Hilger: a. a. O.
5. Berichte der Deutschen chem. Ges. XVII 1123.

13. Salixtannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe I 443.
2. Braemer: a. a. O. S. 37.
3. Braemer: a. a. O.
4. Braemer: a. a. O.
5. Braemer: a. a. O.
6. Arch. Pharm. 1876, II 210.

14. Ulmentannoid.

1. Braemer: a. a. O. S. 41.
2. Braemer: a. a. O.
3. Braemer: a. a. O.
4. Arch. Pharm. 1836, II 210.

15. Callutannsäure.

1. Ann. Chem. Pharm. 84, 354.

16. Rhodotannsäure.

1. Ann. Chem. Pharm. 84, 361.

17. Leditannsäure.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 1126.

18. Tannoide aus Polygonum bistorta.

1. Pharm. Zeitung 1905 S. 706.

19. Kinotannoid.

1. Beilstein: Handb. d. org. Chemie III 687.
2. Ann. Chem. 92. 101.
3. Arch. Pharm. 2. 73. 129.
4. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe S. 440.
5. Husemann-Hilger: a. a. O.
6. Husemann-Hilger: a. a. O.
7. Husemann-Hilger: a. a. O.

X. Tannoide mit verschiedenen Abbauprodukten.

1. Becuibatannoid.

1. Arch. Pharm. 1861. CVII. S. 147.

2. Maclurintannoid.

1. Beilstein: Handb. d. org. Chemie III 207, 682.
2. Braemer: a. a. O. S. 39.
3. Braemer: a. a. O.
4. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe I 504.
5. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe I 506.
6. Braemer: a. a. O.

3. Hopfentannoid.

1. Wagner: Über einige Bestandteile des Hopfens, 1859.
2. Braemer: a. a. O. S. 38.
3. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe I 514.

4. Cocatannoid.

1. Braemer: a. a. O. S. 45.
2. Niemann: Diss. Göttingen 1860.
3. Braemer: a. a. O.

5. Tannoid von Juglans regia.

1. Braemer: a. a. O. S. 38.

6. Sequoiatannoid.

1. Pharm. Zentralhalle 1901 Nr. 25. 379.

7. Rheumtannoid.

1. Braemer: a. a. O. S. 42.
2. Gilson: Les Tannoides du Rhubarbe, Bruxelles 1902.
3. Gilson: a. a. O.
4. Gilson: Sur un nouveau Glykoside: La Ponticine. Bruxelles 1903.

8. Fabianaglykotannoid.

1. Etude sur Ilex Paraguayensis et Fabiana imbricata. Bull. de la Société vaudoise des Sc. nat.; Vol. XXX Nr. 115. 1894.

2. Kunz-Krause: Beiträge zur Kenntnis der Fabiana imbricata und ihrer chem. Bestandteile. Arch. Pharm. 1899.
3. Kunz-Krausesche Natriumreaktion (Arch. Pharm. 1898, S. 542).
4. Kunz-Krausesche Glykotannoidreaktion (ebenda 1893, S. 638).

9. Galläpfeltannoid.

1. Kunz-Krause: Real-Encyklop. d. ges. Pharm. Bd. V, S. 482.
2. Schwartze: a. a. O.
3. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe I S. 440.
4. Husemann-Hilger: a. a. O.
5. Husemann-Hilger: a. a. O.
6. Husemann-Hilger: a. a. O.
7. Kunz-Krause: Pharm. Zentralhalle. 1898.
8. Kunz-Krause: a. a. O.
9. Ann. d. Chem. u. Pharm. 1873. 170. Schiff: Untersuchungen über d. Natur und Konstitution der Gerbsäure.
10. Kunz-Krause: a. a. O.

10. Hamamelistannoid.

1. Arch. Pharm. 1898, 278.

11. Euphrasiatannoid.

1. Enz: Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. 10. 8. 175.
2. Koch: Arch. Pharm. 1895, 1.

12. Kaffee- (Mate-) Tannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe 2, 1368.
2. Czapek: Biochemie der Pflanzen S. 561.
3. E. Schmidt: Lehrbuch d. org. Chemie S. 1075.
4. Czapek: a. a. O.
5. Beilstein: Handbuch d. org. Chemie II 2071.
6. Beilstein: a. a. O. S. 2072.
7. Kunz-Krause: Beiträge z. Kenntnis der Ilex Paraguayensis und ihrer chem. Bestandteile. Arch. Pharm. 1893.
8. Dieck: Diss. Lausanne 1891.

13. Granattannoid.

1. Braemer: a. a. O. S. 65.
2. Ann. Chem. Pharm. 143. 285.
3. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II.

14. Anacahuittannoid.

1. Arch. d. Pharm. 1861, 1. 173.

15. Atherospermatannoid.

1. Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. 10. 511.

16. Catechutannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 1110.
2. Husemann-Hilger: a. a. O.
3. E. Schmidt: Lehrbuch d. org. Chemie S. 1058.
4. Heppe: Chem. Reaktionen S. 158.
5. Husemann-Hilger: a. a. O.
6. E. Schmidt: a. a. O. S. 1059.

17. Cedrelatannoid.

1. Arch. des Apothekervereins im nördl. Deutschland Bd. XII.

18. Weintannoide.

1. Braemer: a. a. O. S. 49.
2. Beilstein: Handb. d. org. Chem.

19. Teetannoid.

1. Braemer: a. a. O. S. 44.
2. Braemer: a. a. O.
3. Arch. d. Pharm. 1898, 236 S. 567.
4. Kolbe: Lehrb. d. org. Chemie Bd. IIIb S. 158.

20. Tannoid der Nymphaeaceen.

1. Arch. Pharm. 1882 S. 743.

21. Helianthtannoid.

1. Arch. Pharm. LXXXXIX S. 8.

22. Gelbschotentannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 1356.

23. Rhamnustannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 889.

24. Coniferentannoide.

1. Braemer: a. a. O. S. 27.
2. Limpricht: a. a. O. S. 660.
3. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe I 341.
4. a. a. O.
5. a. a. O.
6. Kolbe: a. a. O. S. 159.
7. Beilstein: a. a. O. III, S. 659.

8. a. a. O.; Kolbe: a. a. O. S. 159.
9. a. a. O.; Kolbe: a. a. O. S. 159.
10. a. a. O.; Kolbe: a. a. O. S. 159.
11. a. a. O.; Kolbe: a. a. O. S. 159.
12. Beilstein: a. a. O. III, S. 437.

25. Asperulatannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 1356.
2. Braemer: a. a. O. S. 73.

26. Rhustannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 867.

27. Ipecacuanhatannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 1760.
2. Braemer: a. a. O. S. 76.
3. Hirzel: Führer in die org. Chemie S. 283.

28. Fraxinustannoid.

1. Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe II 1273.
2. Beilstein: Handbuch der org. Chemie.
3. Husemann-Hilger: a. a. O.

29. Bixatannoid.

1. Ber. d. deutschen Pharm. Ges. IX S. 78.

XI. Analytische Hilfsmittel zur Erkennung der Tannoide.

1. Nickel: Farbenreaktionen d. Kohlenstoffverbindungen. 1870. 71.
2. Braemer: a. a. O. S. 125/126.
3. Braemer: a. a. O. S. 126.
4. Nickel: a. a. O.
5. — 22. E. Merck: Chem. Reaktionen; C. Dünnenberger: Chem. Reaktionen und Reagenzien.
23.—25. Braemer: a. a. O. S. 135.
26. Braemer: a. a. O. S. 136.
27.—28. Braemer: a. a. O. S. 137.
29.—31. Braemer: a. a. O. S. 139.

XII. Anwendung der Tannoide.

1. Schwartze: a. a. O.
2. Fröhner: Arzneimittellehre für Tierärzte.
3. Müller: Vorlesungen über Arzneimittel.
4. Gregg: Recherches sur l'Action bactéricide des Tannins. Diss. Paris 1897.
5. Tannin als Choleramittel. Gräfe, Berlin 1848.
6. Fröhner: a. a. O.
7. Wiener Med. Wochenschr. 97. 1865.
8. Bull. de l'Acad. I, 285.

I. Geschichtliches.

Seit den frühesten Zeiten zeigte sich bei den verschiedensten Völkern das Bedürfnis, der raschen Fäulnis der tierischen Häute Einhalt zu tun und sie, unbeschadet ihrer Biegsamkeit und Geschmeidigkeit, in Leder zu verwandeln. Zu diesem Zwecke benutzten schon die ältesten Kulturvölker die „Gerbstoffe" oder „Gerbsäuren", die im Pflanzenreich weit verbreitet sind.

So zogen schon die alten Ägypter bereits im 4. Jahrhundert v. Chr. aus der Beobachtung, daß „Gerbstoffe" mit tierischer Haut einen festen Stoff, Leder genannt, bilden, ihren Nutzen, und die Gerber bildeten bei ihnen einen besonderen Stand.[1] Sie verwendeten besonders die Häute der Pferde, Esel, Rinder, Schafe, Ziegen, Löwen und Leoparden, deren Umwandlung in Leder mit Hilfe mancherlei, Schärfe enthaltender Pflanzen, die in der Wüste wuchsen, erreicht wurde.[1] Die ältesten Grabdenkmäler des ägyptischen Reiches im dritten vorchristlichen Jahrtausend zeigen schon dasselbe Gerbverfahren, das man heute im Prinzip noch betreibt.

Ebenso war den Griechen die Lederbearbeitung bekannt. Homer erzählt von dem Gerber Tychius, der den Schild des Ajax aus den Häuten der sieben besten und kräftigsten Stiere gegerbt haben soll, und der berüchtigte Demagog Kleon in Athen, sowie der Ankläger des Sokrates, Anytos, sollen Gerber gewesen sein.[2]

„Von den Griechen kam die Kenntnis der Lederbereitung zu den Römern. Unter Numa Pompilius wird schon der Gerber als eines besonderen Handwerkskollegiums Erwähnung getan."[3]

Bei H. Kunz-Krause (Monographie der Tannoide) finden wir, daß sich auch die Fischer der konservierenden Eigenschaften der „Gerbstoffe" bedienen, indem sie von Zeit zu Zeit ihre Segel und Netze in gerbstoffhaltige Flüssigkeiten legen, um ihnen größere Dauerhaftigkeit zu verleihen.

Aber nicht allein die technische Anwendung der „Gerbstoffe" war im Altertum schon bekannt, sondern man kannte auch ihre physikalischen und physiologischen Eigenschaften, die in zusammenziehendem Geschmack und in ihrer Wirkung auf Magen und Darm bestehen. Deshalb fanden die gerbstoffhaltigen Pflanzen auch schon frühzeitig medizinische Anwendung.

Hippokrates[4] erwähnt mehrmals den medizinischen Gebrauch zusammenziehender, pflanzlicher Substanzen, und Dioscorides[5] beschreibt einige von ihnen.

Zu diesen Beobachtungen kam noch die, daß gerbsäurehaltige Pflanzenmaterialien mit Eisensalzen eine schwarze Flüssigkeit — Tinte — geben,

deren Herstellung nach Braemer[6] und H. Kunz-Krause[7] bis ins dritte, ja selbst vierte Jahrhundert v. Chr. zurückzuführen sein dürfte.

Bei Plinius[8] finden wir, daß diese Reaktion schon benutzt wurde, um die Verfälschung des Grünspans mit Eisenvitriol nachzuweisen, wie folgende Worte zeigen: Deprehenditur et papyro galla prius macerato: nigrescit enim statim aerugine illita.

II. Definition des Begriffes Tannoide.

Waren so die ältesten Kulturvölker mit einigen der Tannoide schon bekannt und verstanden sie solche technisch wie wissenschaftlich zu verwerten, so sind unsere Kenntnisse von diesen Stoffen hinsichtlich ihrer Physiologie und ihres Chemismus bis in die neueste Zeit noch recht lückenhaft geblieben. Schon der Definition des Begriffes „Gerbstoff“ oder „Gerbsäure“ stellten sich infolge ihres verschiedenen Verhaltens Schwierigkeiten entgegen. Diese wurden noch dadurch erhöht, daß man den Fehler beging, den Wirkungswert eines Reagenz gegen Gallussäure auf andere Tannoide zu übertragen. Dieses Unterfangen wäre berechtigt, wenn alle Tannoide das gleiche Äquivalentgewicht und die gleiche chemische Zusammensetzung hätten. Dies ist aber nicht der Fall.

Diese Umstände brachten es mit sich, daß sich recht verschiedene und oft nichtssagende Definitionen des Begriffes „Gerbstoff“ und „Gerbsäure“ in der Literatur vorfinden, wie dies in charakteristischer Weise folgender Satz aus Beilstein[9] zeigt: „Es werden gegenwärtig unter der Bezeichnung Gerbstoffe eine Reihe verschiedenartiger Körper zusammengefaßt, denen eigentlich nur die Eigenschaft zukommt, mit Eisenchlorid eine blaue oder grüne Färbung zu erzeugen.“

Nach Th. Waage[10] sind unter „Gerbstoffen“ solche Stoffe zu verstehen, die mit dem „Gerbstoff“, als welchen man den der Eichenrinde bezeichnete, eine Reihe von Ähnlichkeiten chemischer wie physikalischer Art zeigen. Ist diese Definition auch nur von Interesse, weil sie ein Beweis für die ungenügende Definition des „Gerbstoffbegriffes“ ist, so zeigt sie doch anderseits den Gebrauch der Bezeichnung „Gerbstoff“ als Gattungs- und zugleich als Individualname.

Enger umgrenzt wurde der Begriff „Gerbstoffe“ durch Nickel[11], der sie als aromatische Verbindungen auffaßt, die Hydroxylgruppen im Kern enthalten und der sie als oxyaromatische Verbindungen bezeichnet.

Noch eingehender werden sie von Schmidt[12] charakterisiert. Er versteht unter „Gerbstoffen“ oder „Gerbsäuren“ eine Anzahl wenig charakterisierter, stickstoffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, im Pflanzenreich weit verbreiteter, meist amorpher Körper, die sich durch verschiedenartige, gemeinsame Eigenschaften kennzeichnen. Besonders ist

zu erwähnen, daß bei trockener Destillation die Gerbstoffe Zersetzung erleiden unter Bildung von Brenzkatechin, und daß sie bei der Hydrolyse Phlobaphene liefern und daß sie beim Schmelzen mit Kalihydrat aromatische Verbindungen geben, und zwar meist Phloroglucin und Protocatechusäure.

Czapek[13] sagt: „die große Menge der als Gerbstoffe bezeichneten Pflanzensubstanzen haben als gemeinsame Charaktere den zusammenziehenden Geschmack, die adstringierende Wirkung auf die Schleimhäute, die schwärzliche Reaktion mit den Eisensalzen, die Fällbarkeit mit Eiweiß, Leim, Alkaloiden, Kaliumdichromat, und sie liefern endlich leicht braun oder rot gefärbte Oxydationsprodukte."

Am nächsten kommen Husemann-Hilger der Definition der Tannoide durch Waage. Nach ersteren Autoren sind die Tannoide ihrer Konstitution nach als ätherartige Verbindungen der Gallussäure mit Zucker oder Phloroglucin zu betrachten. Diese Definition ist durch Waage[15] etwas erweitert worden, so daß „die Gerbstoffe als eine Reihe im Pflanzenreich weit verbreiteter Stoffe, die kohlenstoff- und sauerstoffreicher sind als die Kohlenhydrate, schwach sauren Charakter besitzen und auf Grund ihrer Konstitution meist als ätherartige Verbindungen der Gallussäure oder einer ähnlichen Säure mit einem Glied der Zuckergruppe, mit Phloroglucin oder einer zweiten spezifischen Säure zu betrachten sind."

Eine grundlegende Definition haben die Tannoide durch H. Kunz-Krause[16] erfahren. Nach ihm lassen sich sämtliche sog. Gerbstoffe auf aromatische Oxysäuren zurückführen, und zwar kommen in der Hauptsache in Betracht die Protocatechusäure, die von ihr derivierende Kaffeesäure oder Dioxyzimtsäure und die Gallussäure (3, 4, 5-Trioxybenzoesäure), die mit Glukosen und Phloroglucin Verbindungen eingehen.

III. Klassifikation der Tannoide.

Hatte so schon die Definition der Tannoide bedeutende Schwierigkeiten gemacht, so kam dies noch mehr bei der Klassifikation derselben zur Geltung. Diese wurde dadurch erschwert, daß, wie schon erwähnt, der Begriff „Gerbsäure" bald als Gattungsname, bald als Bezeichnung für ein spezielles Tannoid angewendet wurde, daß man auch Tannoide von Pflanzen, die in der Gerbtechnik nicht anzuwenden waren, da sie mit der Haut kein Leder bildeten, als „Gerbsäure" bezeichnete. Hierdurch kam es auch, daß man Reaktionen, die den in der Gerberei verwendeten Tannoiden zukamen, ohne weiteres auf alle Tannoide übertrug, so daß infolge dieser einseitigen Reaktionen ein Gruppenbegriff der sogenannten „Gerbstoffe" geschaffen wurde, der wissenschaftlich ganz und gar nicht berechtigt war.

Dieser Wirrwarr wurde noch schlimmer, als man erkannte, daß einige Tannoide in die Reihe der Glykoside gehörten.

Um den Begriff „Gerbstoff“ zu klären, schlug Waage vor, nur von „gerbstoffartigen Körpern“ zu sprechen, und Reinitzer[2] wollte die als Glykoside erkannten Tannoide dadurch kenntlich machen, daß er ihrem Namen die Endsilbe -osid anhängte und die übrigen auf -in endigen ließ.

Eine eingehende Klärung in der Bezeichnung trat durch H. Kunz-Krause[3] ein, der zuerst sämtliche bisher als Gerbstoffe oder Gerbsäuren bezeichneten Pflanzenstoffe unter dem Gesamtnamen **„Tannoide“** zusammenfaßte, den Namen Gerbsäure nur für das medizinisch verwendete Tannin oder Acidum tannicum gebrauchte und als „Gerbstoffe“ nur die in der Gerberei- und Färbereitechnik in Betracht kommenden Tannoide bezeichnet. Hiernach erscheint auch die neuerdings von einigen Seiten versuchte Verdrängung der Bezeichnung **Tannoid** durch **„Tannid“** geschichtlich ungerechtfertigt und damit nicht berechtigt.

Eine Einteilung oder Klassifikation der Tannoide setzte nun schon ein, als die mittelalterliche Alchemie sich in die wissenschaftliche Chemie umwandelte und hiermit eine systematische vergleichende Betrachtung der Pflanzenstoffe eintrat.

Die erste Gruppierung der Pflanzeninhaltsstoffe nach gemeinsamen Merkmalen führte zu der Bezeichnung „materia hermaphrodita plantarum“. Hierfür wurde dann der gemeinsame Name „Extraktivstoff“ gesetzt (principium extractivum), für den auch die Bezeichnung „Seifenstoff (principium saponaceum) geltend wurde, um dem Schäumen gewisser isolierter Pflanzenstoffe in ihren wässerigen Lösungen Rechnung zu tragen. Hiermit war die bis dahin angenommene Gleichheit aller Pflanzenstoffe widerlegt, und die weitere Einteilung wurde mit Rücksicht auf Farbe, Geschmack und Verhalten auf tierische Haut getroffen. So unterschied Geiger[4] einen farbigen Extraktivstoff, einen bitteren Extraktivstoff (principium amarum) und einen gerbenden oder adstringierenden Gerbstoff (principium adstringens).

Das principium adstringens erfuhr dann durch Berzelius[5] infolge seines Verhaltens zu den Eisensalzen die Einteilung in eisengrünenden und eisenbläuenden „Gerbstoff“.

Von einem anderen Gesichtspunkte nahm R. Wagner[6] seine Klassifikation der Tannoide vor. Er unterschied physiologische und pathologische „Gerbstoffe“. Erstere sind die Tannoide, die in der Technik Anwendung finden, letztere die in der Medizin verwendeten.

Nachdem man später einige Tannoide als Glykoside[7] erkannt hatte, traf man die Einteilung in Glykosid- und Nichtglykosidgerbsäuren, eine Einteilung, die nach C. Schmidt[8] nicht berechtigt ist, weil die Tannoide keine Glykoside seien, da sie im Gegensatz zu den echten Glykosiden amorph sind und auch sonstige Eigenschaften dieser Körper nicht zeigen.

Eine eingehendere Klassifikation wurde von Nickel[9] vorgenommen, der auf Grund seiner oben erwähnten Definition der Tannoide nach ihren Spaltlingen: symmetrisches Trioxybenzol = Phloroglucin, unsymmetrisches Trioxybenzol = Pyrogallol und Oxyhydrochinon in Gerbstoffe symmetrischer und nicht symmetrischer Herkunft einteilt.

Eine weitere Klassifikation nahm Braemer[10] vor, der die Tannoide in sechs Gruppen teilte, und zwar in folgende:

I. Gruppe: Gerbstoffe, die den Gallussäurerest enthalten, aber keine Phlobaphene liefern: Gallusgerbsäuren.
II. Gruppe: Gerbstoffe, die den Gallussäurerest enthalten und Phlobaphen liefern: Eichengerbsäuren.
III. Gruppe: Gerbstoffe, die den Protocatechusäurerest enthalten und Phlobaphen liefern: Catechu-, Kino- und Quebrachogerbsäure.
IV. Gruppe: Gerbstoffe, die den Ellagsäurerest enthalten.
V. Gruppe: Glykosidische Gerbstoffe.
VI. Gruppe: Phloroglucin-Gerbstoffe.

Aus dieser Einteilung ist zu entnehmen, daß sie sich einerseits auf die alte Teilung in Glykosid- und Nichtglykosidgerbstoffe und anderseits auf die Spaltungsprodukte der Tannoide stützt.

Von ähnlichen Gesichtspunkten geht H. Kunz-Krause[16] aus. Der Autor hat, wie schon oben erwähnt, festgestellt, daß den Tannoiden in der Hauptsache drei aromatische Oxysäuren: Protocatechusäure, Dioxyzimtsäure und Gallussäure zugrunde liegen. Die Abkömmlinge der Protocatechusäure und der von ihr derivierenden Kaffeesäure oder Dioxyzimtsäure bezeichnet er als Protocatechutannoide, die der Gallussäure als Gallotannoide. Da in der ersten Gruppe auch die Dioxyzimtsäure tannogen, d. h. tannoidbildend, auftritt, so zerfällt diese Gruppe wieder in Protocatechutannoide der Benzolreihe und solche der Styrolreihe.

Ausgehend davon, daß gewisse Tannoide tatsächlich auch Glykoside sein können, nennt er die Tannoide, die wirklichen Zucker enthalten, Glykotannoide und teilt sie, je nachdem Pentosen oder Hexosen in Betracht kommen, in Hexa-Glykotannoide und Penta-Glykotannoide. Die Tannoide aber, bei denen an Stelle des Zuckers Phloroglucin tritt, bezeichnet er als Phloroglucotannoide. Auf diese Weise kommt der Autor zu folgender Klassifikation:

I. Hauptgruppe: Nicht glykosidische Verbindungen.

I. Gruppe: Ausgangsverbindungen.
1. Untergruppe: Oxysäuren der Benzolreihe.
a) Protocatechusäure.
b) Gallussäure.
2. Untergruppe: Oxysäuren der Styrolreihe. Dioxyzimtsäure.

II. Gruppe: Tannoide (nicht glykosidische).

1. Untergruppe: Protocatechutannoide.

A. Protocatechu-Anhydridtannoide. (Anhydride der obigen Oxysäuren).

a) der Benzolreihe. Diprotocatechusäure.

b) der Styrolreihe. Die zurzeit noch unbekannte Dikaffeesäure.

B. Protocatechu-Ketontannoide.

a) der Benzolreihe
b) der Styrolreihe } noch unbekannt.

C. Oxydationsprodukte der Oxysäuren der Protocatechusäurereihe.

a) der Benzolreihe
b) der Styrolreihe } noch unbekannt.

D. Kondensationsprodukte der Oxysäuren der Protocatechusäurereihe.

a) der Benzolreihe
b) der Styrolreihe } noch unbekannt.

2. Untergruppe: Gallotannoide.

A. Galloanhydridtannoide (Anhydride der obigen Oxysäuren).

a) Benzolreihe:

1. Digallussäure.
2. Trigallussäure.

b) Styrolreihe: unbekannt.

B. Galloketontannoide.

a) Benzolreihe:

1. Gallylgallussäuren nach Etti,
2. methoxylierte Gallylgallussäure.

b) Styrolreihe: unbekannt.

C. Oxydationsprodukte der Oxysäuren der Gallussäurereihe.

a) Benzolreihe.

Oxydationsprodukte der Gallussäure:

1. Ellagsäure.
2. Ellagengerbsäure.
3. Purpurogallin.
4. Galloflavin.

b) Styrolreihe: unbekannt.

D. Kondensationsprodukte der Oxysäuren der Gallussäurereihe.

Kondensationsprodukte der Gallussäure:

1. Rufigallussäure.
2. Anthragallol.
3. Pentaoxyanthrachinon.

4. Styrogallol.
5. Gallocyanin.
6. Prune.
7. Gallaminblau.

II. Hauptgruppe: Glykosidische Verbindungen

III. Gruppe: Glykotannoide.

1. Untergruppe: Protocatechu-Glykotannoide.
   a) Benzolreihe.
      A. Protocatechu-Hexa-Glykotannoide der Benzolreihe.
      B. Protocatechu-Penta-Glykotannoide der Benzolreihe.
   b) Styrolreihe.
      A. Protocatechu-Hexa-Glykotannoide der Styrolreihe (Kaffee-Mategerbsäure).
      B. Protocatechu-Penta-Glykotannoide der Styrolreihe.
         1. Chinatannoid.
         2. Chinovatannoid.
            Eventuell: Galitannsäure.
                       Callutannsäure.
                       Leditannsäure.
                       Rhodotannsäure.
2. Untergruppe: Gallo-Glykotannoide.
   a) Benzolreihe.
      A. Gallo-Hexa-Glykotannoide.
         Abkömmlinge des Tannins mit Glykose.
      B. Gallo-Penta-Glykotannoide: unbekannt.
   b) Styrolreihe.
      A. Gallo-Hexa-Glykotannoide
      B. Gallo-Penta-Glykotannoide } unbekannt.

IV. Gruppe: Phloroglucotannoide.

1. Untergruppe: Protocatechu-Phloroglucotannoide.
   a) Benzolreihe:
      Filixtannoid.
      Hopfentannoid.
      Ratanhiatannoid.
      Tanacetumtannoid.
   b) Styrolreihe.
      Hierher würden zu rechnen sein die Oenotannoide.
2. Untergruppe: Gallo-Phloroglucotannoide.
   a) Benzolreihe
   b) Styrolreihe } noch unbekannt.

IV. Physiologie der Tannoide.

Die Versuche, in der Physiologie der Tannoide, das heißt über ihr Verhalten gegenüber den Pflanzenzellen und ihre Bedeutung im Leben der Pflanzen, Klarheit zu schaffen, reichen bis 1795 zurück. Trotz der Länge der Zeit sind in der Tannoidphysiologie Resultate größerer Bedeutung nicht erreicht worden, im Gegenteil, die Literatur läßt die widersprechendsten Theorien finden.

Einer der ersten Gelehrten, die sich mit diesen Problemen befaßten, war Wahlenberg[1], der eine reichliche Menge von Angaben über die Verteilung der Tannoide in den Pflanzen gab.

Nach ihm trat infolge einer Verallgemeinerung von einzelnen mikroskopisch oder chemisch feststellbaren Tatsachen eine Aufstellung der widersprechendsten Theorien ein. So hielt Schleiden[2] infolge Durchtränkung der Pflanzenzellen mit Tannoid die Bildung von Tannoid für einen Verwesungsprozeß des Zellstoffes, und andere Forscher betrachteten nach der Entdeckung, daß einzelne Tannoide Zucker abspalten, dieselben für Reservestoffe der Pflanze. Sie rechneten sie infolgedessen in die Reihe der Kohlenhydrate oder suchten nach einem Zusammenhang mit den festen Säuren.

So ist Hartwig[3] der Ansicht, daß die Tannoide in den Pflanzen an einen Träger gebunden seien, der mit dem Stärkemehl oder dem Grünmehl die größte Ähnlichkeit besitze. Diesen Träger bezeichnet er als Gerbmehl, das sich von dem Chlorophyll, dem Stärkemehl, und den Zellulosekörnern nur durch seine Löslichkeit in kaltem Wasser und seine Reaktionen auf die Salze schwerer Metalle unterscheidet. Später betrachtet er das Tannin als einen Reservestoff, der sich in Gummi, Zucker und Proteinverbindungen umbildet.

Wiegand[4] meint, daß die Erzeugung der Tannoide im engsten Zusammenhang mit der größten Intensität des Lebens stehe. Da aus den Früchten das Tannoid bei der Reife verschwindet, so glaubt er an den Zusammenhang zwischen Tannoid und Zucker.

Nach Rochleder[5] ist die Entstehung der Tannoide selbst nicht genau bekannt. Aber er glaubt annehmen zu müssen, daß sie durch Desoxydation von noch unbekannten Stoffen entstehen, die aber in letzter Instanz Abkömmlinge der Gruppe der fetten Säuren sind. Dies glaubt er daraus schließen zu dürfen, daß Ameisensäure und deren Derivat, die Oxalsäure, die teilweise als Spaltungsprodukt der Tannoide auftritt, die ersten Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels sind.

Als dann festgestellt wurde, daß die Tannoide auch in an und für sich ganz tannoidfreien Samen bei dem Keimungsprozeß auftreten, sich ver-

mehren und liegen bleiben, sah man sie als Nebenprodukte des Stoffwechsels an, und auf Grund der Ermittlungen über den Tannoidgehalt der Bäume in ihren verschiedenen Teilen und zu verschiedenen Jahreszeiten betrachtete man sie als Produkte von Oxydationsprozessen im Pflanzenleben.

In neue Bahnen wurde dieses Problem durch Kraus[6] gelenkt. Dieser hatte beobachtet, daß die Bildung von Tannoid an die Gegenwart von Licht, Kohlensäure und Chlorophyll, mit anderen Worten an die Assimilation, geknüpft ist, daß gesteigerte Beleuchtung der Blätter den Tannoidgehalt vermehrt und daß grüne Blätter mehr Tannoid enthalten als etiolierte. Letztere Beobachtung führte zu der Ansicht, daß die Tannoide Produkte der Chloroplasten seien. Kraus fand ferner, daß isolierte Blätter im Licht ihr Tannoid vermehren, was verdunkelte nicht tun. Dies und die Abhängigkeit der Tannoidbildung von der Assimilation gaben ihm Anlaß, einen Zusammenhang zwischen Bildung von Tannoid und Zucker anzunehmen.

Das in den Blättern im Anschluß an die Assimilation erzeugte Tannoid wird im Stamm und in den Ästen, wenn nicht ausschließlich in der Rinde abwärts in die verschiedenen Reservestoffbehälter geleitet. Bei der Entfaltung der Organe wird dieses Tannoid in den Rhizomen nicht wieder in den Stoffwechsel hineingezogen. Auch Schulz sah die Tannoide als Reservematerialien an.

Diese Beobachtungen wurden von verschiedenen Forschern bestätigt, und man fand noch, daß in abgetrennten Laubblättern künstliche Zuckerzufuhr den Tannoidgehalt erhöht.

Freilich fehlt es auch nicht an anderen Meinungen. So gelang es festzustellen, daß die Tannoide bei der Fruchtreife ohne Zuckervermehrung, die nach den obigen Ausführungen angenommen werden müßte, aus den Früchten verschwinden.

Dies legt die Vermutung nahe, daß sie nicht Baustoffe bilden, wie man auch annahm, sondern durch Oxydation völlig abgebaut werden und nicht in Zucker übergehen.

Die Anhäufung von Tannoid an den äußeren Partien von lebenden und toten Pflanzengeweben legte Grund zu der Auffassung der Tannoide als Schutzmittel gegen Tierfraß und Verwesung des Zellinhaltes.

Mielke[7], von der chemischen Natur der Tannoide ausgehend, wird auf die zwei- und dreiatomigen Phenole geleitet, die er als Tannogene in Anspruch nimmt. Diese entstehen aus den Kohlenhydraten durch Prozesse, die neben der Assimilation einhergehen. In Form von Phenolen, Phenolalkohol, Aldehyden in chemischer Verbindung mit Zucker als Glykoside wandern sie und liefern nach Spaltung dieser Glykoside im Cambium und in den Vegetationspunkten das Material für die Verholzung der Zellwände.

Die eigentlichen Tannoide, die den aromatischen Spaltungsprodukten der Tannoidglykoside durch Wasserabspaltung und Oxydation ihren Ursprung verdanken, finden sich nur in verhältnismäßig geringer Menge hier und da im Pflanzenkörper abgelagert. Sie können nur dann in den Stoffwechsel zurückkehren, wenn sie durch Wasseraufnahme wieder in die Vorstufen zurückkehren. Durch fortgesetzte Anhydridbildung und wohl auch Oxydation können sie nach zwei Seiten hin Veranlassung zur Bildung neuer Körper geben: einerseits zu Phlobaphenen (Rindenfarbstoffen) werden, andererseits im Holze die Verkernung bewirken. Harze und ätherische Öle werden als Endprodukte ihrer Umwandlung angesprochen.

Nach H. Kunz-Krause[8] dürften die nicht glykosidischen Tannoide als Auswurfsprodukte oder mindestens Ausschaltungsprodukte des pflanzlichen Organismus anzusehen sein, die glykosidischen aber als Zwischenprodukte oder weitere Baustoffe für weitere Endprodukte der Zellularsynthese zu gelten haben. Zu den nicht glykosidischen Tannoiden im Sinne von glykosidischen Verbindungen sind nach ihm das Tannin, Protocatechusäure, Gallussäure, Ellagsäure und Phloroglucin zu rechnen.

Die glykosidischen Tannoide sind nach ihm infolge ihrer großen Löslichkeit und ihres Vermögens durch Membranen zu diffundieren, notwendig für den Transport der Kohlenhydrate. Da diese aber nur beim Zugegensein von Licht und Chlorophyll entstehen können, die Ablagerungsorte für die Reservenahrungsstoffe, als Knollen, Samen, zur Assimilation nicht befähigt sind, so finden sich die glykosidischen Tannoide nur in den assimilationsfähigen Pflanzenteilen und in Knollen und Samen höchstens als Residualbestandteile.

Ist nun die Stärke mit Hilfe des Chlorophylls gebildet, so muß sie nach dem Reserveplatz gebracht werden. Zu diesem Zweck muß sie remobilisiert, d. h. in einen löslichen Molekularkomplex übergeführt werden, um am Reserveplatz wieder immobilisiert, d. h. wieder in Stärke umgewandelt zu werden. Dieser Vorgang findet regelmäßig in der Nacht statt, und es ist bemerkenswert, daß die Ablagerung der Stärke nur in der Vegetationsperiode stattfindet, solange also das betreffende Organ noch in Verbindung mit der Mutterpflanze ist, während die Verwandlung in wiederum lösliche Substanz in den abgelösten Samen und Früchten stattfinden kann. Hieraus erklärt sich nach dem Autor das gleichzeitige Vorkommen löslicher und unlöslicher Kohlenhydrate und glykosidischer wie nicht glykosidischer Tannoide in demselben Pflanzenteil.

Nach dem Transport der Reservenahrungsstoffe dürfte dann der Zerfall der Tannoide eintreten, bei dem sie in der Glykosidgruppe Material zum weiteren Aufbau von Kohlenhydraten liefern, während der mit der

Glykosidgruppe verbunden gewesene Säurerest zum Ausscheidungsprodukt wird oder zum Aufbau neuer Verbindungen, wie ätherischer Öle, Harze und — unter Zutritt von Stickstoff — vielleicht sogar der Eiweißstoffe dient.

V. Vorkommen der Tannoide.

1. Über das Vorkommen von Tannoiden in Pilzen ist nur eine große Arbeit von O. Naumann[1] erschienen. Dieser bediente sich zum Nachweis der Tannoide der Tinctura ferri acetici, einer Eisenvitriollösung (1 : 100), des Eisenchlorids und auch des Kaliumdichromates und fand mit Hilfe der Löwenthalschen Titrationsmethode mit Chamäleonlösung eine Anzahl im Zellsaft gelöster Pilztannoide. Im Gegensatz zu den Bäumen enthalten die Pilze nur wenig Tannoide. Naumann fand für die Polyporeen durchschnittlich 0,293 %, für die Agaricineen 0,005 %. Diese beiden Gattungen sind nach ihm überhaupt nur tannoidhaltig. Ein Teil der Pilze entzieht dem Nährsubstrat seine Tannoide und nimmt sie unverändert in sich auf oder wandelt sie um. Ein anderer Teil dagegen nimmt trotz reichlichen Vorhandenseins von Tannoiden im Nährsubstrat diese nicht auf.

Bei seinen Untersuchungen fand er eisenbläuende und eisengrünende Tannoide, wie die folgende Tabelle zeigen soll.

I. Eisenbläuende Tannoide.

1. Polyporus abietinus	6. Polyporus velutinus
2. „ fulvus	7. „ pinicola
3. „ igniarius	8. „ rufopallidus
4. „ fomentarius	9. Trametes Pini
5. „ ulmarius	10. Cantharellus cripsus.

II. Eisengrünende Tannoide.

1. Tremella elegans	4. Hypholoma fasciculare
2. Polyporus destructor	5. Pholiota mutabilis
3. „ Hausmannii	6. Collybia crassipes.

2. Kindermann fand bei manchen Stereumarten einen rotbraunen Stoff im Inhalt der Hyphen, den er als Tannoid ansprach und der an der Luft eine blutrote Farbe annimmt. Eine genauere Kenntnis der bei den Pilzen vorkommenden Tannoide fehlt sonst fast völlig.

Im Gegensatz zu den Pilzen, den Kryptogamen, sind die Phanerogamen durch reichliches Vorkommen von Tannoiden ausgezeichnet.

Besonders reich an Tannoiden sind die eigentümlichen Gebilde der Gallen[3], bei denen die Tannoidbildung wahrscheinlich mit der Umwandlung des zugeführten Zuckers in Verbindung steht, doch hat ein experimentelles Studium dieser Frage noch nicht stattgefunden. Die Lokalisation der Gallentannoide ist jedenfalls in den Parenchymzellen der Rinde zu

suchen, die sehr lebhafte Tannoidreaktionen geben. Der Gehalt der Gallen an Tannoiden, die, soweit sie bekannt sind, denen in den Rinden, Hölzern, Früchten und Blättern entsprechen, schwanken in den weitesten Grenzen. So enthalten nach Czapek:

Aleppogallen (Quercus infectoria) . . .	58,82 %
Bassorahgallen (Quercus tinctor.) . . .	20—30 „
Moreagallen (Quercus Cervis)	30 „
Istrianergallen (Quercus Ilex.)	41 „
Deutsche Eichengallen	7—17 „
Knoppern.	23—25 „
Pistacia-Gallen	60 „
Chines. Gallen	57,5 „

in der Trockensubstanz an Tannoiden.

3. In den Früchten sind die Tannoide ebenfalls vertreten, doch liegen hier nur analytische Daten vor, ohne daß man die Physiologie der Tannoide berücksichtigt hat. Deshalb seien auch hier nur die in Czapek angegebenen Zahlen zusammengestellt. Nach ihm besitzen Tannoide:

Hülsen ind. und afrik. Acaciaarten . .	25—32 %
Caesalpinia coriaria	30—45 „
„ brevifolia	68 „
Myrobalanen	18—52 „
Fruchtschale von Punica granatum . .	28 „
Querc. Aegilops	36,6 „
Gewürznelken	10—13 „
Früchte von Alnus firma	25—27 „
Betelnüsse	18 „

4. In den Rhizomen kommen ebenfalls Tannoide vor. Es seien hier das Rheumtannoid in Rheum, das Nuphatannoid, das Nymphaeatannoid, das Tormentilltannoid, das Tannoid von Krameria triandra, die noch des näheren besprochen werden, angeführt.

Besonders reich an Tannoiden sind die Rhizome der Polygonaceen, wie die folgenden Zahlen zeigen. Nach Czapek[4] enthalten die Rhizome folgender Pflanzen an Tannoiden:

Polygonum bistorta	15 %
„ „ amphibium	21,75 „
Rheum	2 „
Krameria triandra	8,4 „
„ argentea	7,2 „
Statice caroliniana	17 „
Saxifraga ligulata	14,26 „
Aspidium athamanticum	2,75 „

5. Da die in den Blättern, Rinden und dem Holze enthaltenen Tannoide noch einer eingehenden Beschreibung unterworfen werden sollen, so sei hier von einer Aufzählung in Anbetracht ihrer großen Zahl abgesehen. Es sei nur erwähnt, daß die Blätter in physiologischer Hinsicht ein sehr günstiges Material zu Untersuchungen darstellen, da sie in isoliertem Zustand künstlich ernährt werden können. So hat man denn auch gefunden, daß in den Blättern[5] Tannoide aus Zucker gebildet werden können, und Analysen haben gezeigt, daß der Tannoidgehalt der Blätter mit dem Alter relativ zunimmt, während andere Forscher meinen, mit zunehmendem Alter nehme der Tannoidgehalt ab. Auch hier bedarf, wie bei den Gallen, die Lokalisationsfrage noch eingehender Forschungen, da die Ansichten noch sehr geteilt sind.

6. Dasselbe gilt für die Tannoide in den Rinden der Holzgewächse, bei denen auch noch genaue Angaben über die Verteilung der Tannoide in den verschiedenen Teilen der Rinde und während der Vegetationsperiode fehlen.

Nächst den Gallen sind aber die Rinden der Holzgewächse am tannoidreichsten, wie die folgenden aus Czapek entnommenen Zahlen zeigen. An Tannoid enthalten die Rinden von:

Acacia decurrens . . .	36,03 %	Ostrya virginica	6,49 %
Banksia serrata	23,25 „	Pinus maritima	20 „
Aspidosperma Quebracho	16—20 „	Quercus Prinos	9,07 „
Rhizophora	22—33 „	„ coccifera	9,66 „
Weinmannia glabra . .	20—24 „	Castanea	7,31 „
Arbutus unedo	36,4 „	Rubus villosus . . .	14—18,3 „
Pistacia terebinthus . .	25 „	Alnus nitida	3,07 „
Ceratonia Siliqua . . .	50 „	Ceriops Roxburghiana . .	10,36 „
Myrica rubra	10—15 „	Eichenrinde	9,5—11,5 „
Punica granatum . . .	20,4 „	Weidenrinde	4,71 „
Quercus dentata. . .	2,64—7,4 „	Buchenrinde	3—4 „
Castanopsis chrysophylla	18,92 „	Birkenrinde	3—4 „
Quercus dentiflora . . .	16,92 „	Ulmenrinde	4—5 „

7. Im Holze kommen ebenfalls Tannoide vor. Besonders im älteren Holze sind sie oft in großer Menge enthalten, in größter Menge in den Markstrahlen. Es sei hier an das Eichenholztannoid erinnert, das, wie später dargelegt wird, von dem der Rinde verschieden ist. Nach Czapek[6] handelt es sich in physiologischer Hinsicht um Imbibition der Zellmembranen mit Tannoiden, um Vorkommen von Tannoiden in den Füllmassen der Zellumina und um Ablagerungen in den Spalten des Gewebes.

VI. Tannogene.

1. Protocatechusäure.

Die Protocatechusäure kommt in den Früchten von Illicium religiosum[1] vor und kristallisiert in monoklinen Nadeln, die bei 199° C schmelzen und bei 100° ihr Kristallwasser verlieren.

Zu ihrer Darstellung trägt man in drei Teile bei schwacher Hitze geschmolzenes Ätznatron einen Teil feingepulvertes ostindisches Kino unter stetem Umrühren ein. Ist die Masse hell orangebraun geworden, so löst man sie in 20 Teilen heißem Wasser, säuert mit Schwefelsäure schwach an und läßt 14 Stunden kalt stehen. Dann wird filtriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand zur Reinigung wiederholt aus Wasser umkristallisiert.

Direkt kann man sie durch Oxydation aus dem Phloroglucin erhalten.

Von den Kristallen ist 1 g in 53—55 ccm Wasser von 14° C, in 10—10,5 ccm von 60° und 3,5—3,7 ccm bei 75—80° löslich. Sehr leicht löslich sind sie in Alkohol, weniger in Äther, fast unlöslich in kochendem Benzol. Die wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid blaugrün und auf Zusatz von kohlensaurem Natron dunkelrot. In der Lösung der Salze bewirkt Eisenvitriol violette Färbung. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, Fehling dagegen nicht. Bleizucker erzeugt einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Wird Salpetrigsäureanhydrid in die ätherische Lösung geleitet, so entsteht Oxalsäure und Karboxyltartronsäure, in kleinen Mengen Pikrinsäure, a-Dinitrophenol, m-Nitro-p-Oxybenzoesäure und m-Nitrodioxychinon. Werden ein Teil Protocatechusäure und 25 Teile Vitriolöl auf 140° erhitzt, so entsteht eine kleine Menge eines Körpers, der sich wie Rufiopin verhält. Wird die wässerige Lösung mit Arsensäure gekocht, so entsteht ein Anhydrid, beim Behandeln der wässerigen Lösung mit fester Arsensäure dagegen Katellagsäure, die trockene Säure absorbiert 2 Moleküle Ammoniakgas, Bleizucker und Baryum erzeugen Niederschläge von Blei- und Baryumsalzen.

Beim Schmelzen von Benzoeharz mit Ätzkali entsteht ein Säuregemenge von Protocatechusäure und p-Oxybenzoesäure, das durch Bleizucker gefällt werden kann. Wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so entsteht durch Kristallisation in kurzen Prismen eine Verbindung beider Säuren, die nur durch Bromwasser getrennt werden kann.

Die trockene Destillation liefert Kohlensäure und Brenzkatechin.

Wird eine nicht zu sehr verdünnte wässerige Protocatechusäurelösung mit Arsensäure mehrere Stunden gekocht, so entsteht Diprotocatechusäure[2], eine glasartige, leicht in Alkohol und Wasser lösliche Masse, die sich ganz wie Tannin verhält, jedoch Eisenchlorid grünt.

Der Chemismus der Protocatechusäure ist demnach folgender:

1. Löslichkeit in	1. Wasser	löslich
	2. Alkohol	„
	3. Äther	wenig löslich
	4. Benzol	fast unlöslich.
2. Ferrichlorid		wässerige Lösung blau-grün und mit Natronkarbonat dunkelrot.
3. Ammoniak. Silberlösung		Reduktion.
4. Fehlingsche Lösung		—
5. Bleizucker		Niederschlag, löslich in Essigsäure.

2. Gallussäure.

Die Gallussäure wurde zuerst von Scheele entdeckt und ist im Pflanzenreich weit verbreitet. Nach Husemann-Hilger[1] kommt sie vor in den Galläpfeln, Dividivischoten, Sumach, Wurzelrinde von Punica granatum, Rinde von Strychnos nux vomica, im Tee, hier und da im Rotwein, den Blättern von Arctostaphylos Uva Ursi, den Blüten von Arnika, der Ipecacuanhawurzel, den Wurzeln von Helleborus niger, Veratrum und Colchicum.

Zu ihrer Darstellung benutzt man den wässerigen Auszug, aus dem die Gerbsäure mit Leim abgeschieden wird. Hierauf wird verdampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Dann folgt Verdampfung der Lösung und Aufnahme des Rückstandes mit Äther, der die Gallussäure aufnimmt.

Ferner benutzt man die wässerigen Auszüge der Galläpfel (1 : 3), die man 4—6 Wochen gären läßt und konzentriert, wobei sich Gallussäure ausscheidet, die durch Umkristallisieren gereinigt wird.

Weiter kann man sie aus der Gerbsäure erhalten, die man mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle von Gallussäure ab, die ebenfalls durch Umkristallisieren gereinigt werden. Diese Umwandlung läßt sich auch mit Kalilauge bewerkstelligen.

Auf diese Weise erhält man die Gallussäure als farblose, seidenglänzende Nadeln oder cholesterinartig flimmernde Blättchen[2], die geruchlos sind und einen schwachsäuerlichen adstringierenden Geschmack besitzen. Sie ist löslich in Wasser, und zwar in 100 Teilen kaltem und 3 Teilen kochendem Wasser, ferner in Alkohol und Äther. Bei 100° verliert sie ein Molekül Wasser. Bei 210—215° liefert sie Wasser, Kohlensäure und Pyrogallol. Dieses ist eine schneeweiße, geruchlose, bitterschmeckende, in Wasser, Weingeist und Äther lösliche Substanz, die bei 115° schmilzt und bei 210° ohne Zersetzung sublimiert.

Ist die Gallussäure in Lösung, so bleibt sie bei Luftabschluß un-

verändert, während sie bei Luftzutritt allmählich in Zersetzung übergeht. Diese tritt rascher ein, wenn alkalische Flüssigkeiten vorhanden sind. Es tritt zunächst Braunfärbung ein, dann Schwarzfärbung und aus dieser Lösung läßt sich mit verdünnter Säure ein braunschwarzer Körper ausscheiden. Alkaloide und Leim werden nicht gefällt, letzterer ist allerdings mit Gummi vermischt fällbar. Ferrisalze[9] geben blauen Niederschlag, der sich in der Kälte langsam löst und dessen Farbe verschwindet. Dieselbe Reaktion tritt beim Kochen mit Wasser ein. Eisenoxyd wird in Eisenoxydul, ebenso Kupferoxydsalze zu Kupferoxydulsalzen unter Entstehung blauer oder blauschwarzer Färbung oder Fällung verwandelt. Brechweinstein gibt weiße Fällung, und Gold- und Silbersalze sowie Fehlingsche Lösung werden reduziert.

Mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser entsteht Grünfärbung[8] und Fällung eines grünlichbraunen Pulvers. Die Auflösungen von Metallen in Säuren werden gefällt, und zwar Gold rotbraun, Silber braun, Quecksilber orange, Kupfer braun, Eisen schwarz, Blei weiß, Nickel grün, Wismut orange, Antimon weiß, Tellur gelb, Uran schokoladefarbig, Titan rötlichbraun, Columbarium (Mischung von Tantal und Niob.) orange, Iridium blau, Osmium purpurrot, Cerium weiß. Ton- und Talkerde bilden schwer auflösliche Verbindungen.

Übermangansaures Kali wirkt in schwach sauren Lösungen der Säure oxydierend.

Wird die Gallussäure rasch auf 240—250° erhitzt, so entsteht Wasser, Kohlensäure und Gallhuminsäure oder Melangallussäure, die eine schwarze, glänzende, Kohle ähnliche, geruch- und geschmacklose Masse darstellt. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, dagegen leicht in Alkalien mit dunkler Farbe. Oxalsäure, Kohlensäure und Chlorgas bedingen Zersetzung unter Rotfärbung.

Durch Erhitzen der Lösung von Gallussäure mit Kalilauge entsteht Kohlensäure mit Tannomelansäure, die nur als Bleioxydsalz — dunkelschwarzbrauner, pulveriger Niederschlag — bekannt ist.

Chlor und Gallussäure bilden Pentachloraceton, bei Anwesenheit von Salzsäure und chlorsaurem Kali aber Isotriglycerinsäure.

Wird Gallussäure mit Kaliumnitrit behandelt, so soll als Oxydationsprodukt Purpurogallin $C_{18}H_4O_9$ entstehen (?). Dieses kann auch aus dem Pyrogallol durch Oxydation mit Kaliumnitrit oder Ferricyankalium erhalten werden. Es stellt rote Nadeln dar, die über 220° schmelzen. Sie sind sehr schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol und noch mehr in Äther, Chloroform. Silberlösung und Fehling werden reduziert. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit karmesinroter Farbe, in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit intensiv blauer Farbe. Die ammoniakalische

Lösung wird bald grünlich und dann dunkelgelb. Bei Gegenwart von Spuren Pyrogallol löst sich Purpurogallin mit bräunlicher Farbe. Kalk- und Barytwasser färben Purpurogallinlösung vorübergehend violettblau. Die Lösung des Purpurogallins in Vitriolöl färbt sich auf Zusatz einer Spur salpetriger Säure intensiv violett. Diese charakteristische Färbung verschwindet bald. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphthalin.

Durch Einwirkung von Brom auf Gallussäure entsteht Mono- und Dibromgallussäure, die mit Acetylchlorid Dibromtetraacetylgallussäure, mit Silberoxyd Pyrogallol liefert.

Salpetersäure verwandelt Gallussäure in Oxalsäure, und Schwefelsäure bildet unter Gelbbraun- bis Weinrotfärbung Rufigallussäure. Neuerdings ist es H. Kunz-Krause im Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Dresden gelungen, die Gallussäure direkt in Rufigallussäure überzuführen (unveröffentlichte Untersuchungen).

Schwefligsaures Ammonium erzeugt ein Amid der Gallussäure.

Wird die Gallussäure mit saurer kohlensaurer Kalkerde gekocht, so entsteht Blaufärbung, und beim Erhitzen mit Chlorcalcium löst sie sich unter Kohlensäureentwicklung auf, um bei 120—122° ein körniges gelbliches Pulver niederzuschlagen.

Wird in eine Lösung der Gallussäure in alkoholischer Kalilauge Luft eingeleitet, so entsteht Galloflavin[7] $C_{13} H_6 O_9$. (?)

Ferner ist noch zu bemerken, daß Lösungen von Gallussäure an der Luft leicht schimmeln.

Ihr chemisches Verhalten gestaltet sich also folgendermaßen:

I.	Löslichkeit in 1. kaltem Wasser	löslich in 100 Teilen.
	2. koch. Wasser	löslich in 3 Teilen.
	3. Alkohol	löslich.
	4. Äther	löslich.
II.	Eisenchlorid	blauer Niederschlag erst auf Zusatz von Gummi.
III.	Leim	—
IV.	Alkaloide	—
V.	Eisenoxyd	Reduktion zu Oxydul.
VI.	Kupferoxyd	
VII.	Fehling	Reduktion
VIII.	Brechweinstein	weiße Fällung.
IX.	Goldlösung	Reduktion.
X.	Silberlösung	
XI.	Barytwasser	Grünfärbung u. Fällung eines gelblich-braunen Pulvers.
XII.	Strontianwasser	
XIII.	Kalkwasser	

XIV. Gold	rotbraune Fällung.
XV. Silber	braune „
XVI. Quecksilber	orange „
XVII. Kupfer	braune „
XVIII. Eisen	schwarze „
XIX. Nickel	grüne „
XX. Blei	weiße „
XXI. Wismut	orange „
XXII. Antimon	weiße „
XXIII. Tellur	gelbe „
XXIV. Uran	schokoladenfarbige Fällung.
XXV. Titan	rötlichbraune Fällung.
XXVI. Columbarium	orange „
XXVII. Iridium	blaue „
XXVIII. Osmium	purpurrote „
XXIX. Cerium	weiße „
XXX. Tonerde, XXXI. Talkerde	bilden schwer lösliche Verbindungen.
XXXII. Übermangansaures Kali	wirkt auf Gallussäure oxydierend.
XXXIII. Oxalsäure, XXXIV. Kohlensäure	Zersetzung.
XXXV. Chlorgas	Zersetzung.
XXXVI. Kalilauge	beim Erhitzen: CO_2 + Tannomelansäure.
XXXVII. Brom	Mono-und Dibromgallussäure.
XXXVIII. Salpetersäure	Oxalsäure.
XXXIX. Schwefelsäure	Rufigallussäure
XL. Schwefeligsaures Ammon	Amid der Gallussäure.
XLI. Saure kohlensaure Kalkerde	Blaufärbung.
XLII. Chlorcalcium	löst die Gallussäure unter Kohlendioxydentwicklung.

3. Kaffeesäure.

Die Kaffeesäure, 3,4-Dioxyzimtsäure, kommt im Überwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus Laricio Poir.) vor. Sie wird auch beim Kochen von Kaffeetannoid mit Kalilauge erhalten.

Zu ihrer Darstellung kocht man 50 g Kaffeextrakt 1 Stunde mit 100 bis 120 ccm Wasser und 50 g Kalilauge, verdünnt dann mit 200 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt dreimal mit Äther aus. Die in den Äther übergegangene Kaffeesäure wird aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Sie stellt alsdann gelbe monokline Prismen und Blättchen dar, die aus verdünnter wässeriger Lösung mit 1 Mol. Wasser, aus konzentrierter Lösung wasserfrei kristallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 195° C.; die Kaffeesäure ist leicht löslich in Alkohol, und die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt. Auf Zusatz von Soda wird die Lösung blau und dann rotviolett. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, wohl aber Silberlösung. Die Lösungen in Alkalien (nicht jene in Ammoniak) bräunen sich an der Luft. Die trockene Destillation gibt Brenzkatechin, die Kalischmelze Protocatechusäure. Salpetersäure oxydiert sie zu Oxalsäure, und beim Behandeln mit Natriumamalgan geht sie in Hydrokaffeesäure $C_9\ H_{10}\ O_4$ über.

Bleizucker gibt einen amorphen zitronengelben Niederschlag des Bleisalzes. Strontium-, Baryum- und Kalksalze sind ebenfalls hergestellt worden.

Der Chemismus ist also folgender:

I. Löslichkeit in:	1. Alkohol: löslich.
II. Ferrichlorid:	Grasgrüne Färbung.
	+ Soda: blaue Färbung bis rotviolett.
III. Silberlösung:	Reduktion.
IV. Fehlingsche Lösung:	—
V. Trockendestillation:	Brenzkatechin.
VI. Kalischmelze:	Protocatechusäure.

VII. Galloanhydride.

1. Chebulinsäure.

Das Tannoid der Myrobalanen, die Chebulinsäure, wurde zuerst von Fridolin[1] behandelt. Nach ihm ist sie eine aromatische Oxysäure, die der Gallussäure und ihren Abkömmlingen verwandt ist, nach ihren Reaktionen zwischen der Gallussäure und dem Tannin steht. Später beschäftigte sich Adolphi[2] mit diesem Tannoid.

Zu ihrer Darstellung wurden die gepulverten Früchte von Terminalia chebula mit der dreifachen Menge 90° Alkohol 10 Tage lang maceriert, dann ausgepreßt und filtriert. Von der so erhaltenen Tinktur wird unter Luftverdünnung der Alkohol abdestilliert und ein syrupdickes Extrakt erhalten, das beim Erkalten und längeren Stehen Ellagsäure abscheidet, die durch Filtrieren getrennt wird. Das alkoholische Extrakt wurde auf Glasplatten im Exsikkator über Schwefelsäure und Kalk getrocknet. Der getrocknete Rückstand wurde in warmem Wasser gelöst und mit kaltem Wasser solange verdünnt, bis sich keine Trübung zeigte. Hierauf ließ er absetzen und filtrierte. Auf diese Weise erhielt er eine tannoidhaltige Lösung, der er zur Reinigung Kochsalz zusetzte bis zur bleibenden Trübung. Nach abermaligem

Absetzen wurde filtriert und mit Essigäther ausgeschüttelt. Die Lösung wurde abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese wässerige Lösung wurde zur Entfernung der Gallussäure mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem wässerigen Teile schieden sich nach einigen Tagen Kristalle ab, die mit kaltem Wasser ausgewaschen und in heißem umkristallisiert wurden. Die so erhaltenen Kristalle waren rein weiß und gaben mit Cyankaliumlösung keine Rotfärbung. Die Chebulinsäure zeigte alle Eigenschaften der von Fridolin dargestellten. Der Geschmack war süß und die Kristalle rhombische Prismen.

Die Löslichkeit in Wasser war 1 : 1479, in Äther 1 : 110, in Essigäther 1 : 26, in 50° Alkohol 1 : 5. Absoluter Alkohol und Aceton lösten die Chebulinsäure in jedem Verhältnis. In Benzol, Nitrobenzol und Eisessig erwies sie sich in der Kälte als unlöslich.

Die Lösungen in absolutem Alkohol und Aceton bildeten braunklebrige Flüssigkeiten. Wurden die braunen Lösungen in Alkohol und Aceton bei Zimmertemperatur verdunstet, so hinterblieb die Chebulinsäure als schwach gefärbter amorpher Rückstand.

Bis 300° läßt sie sich unverändert erhitzen, um bei weiterem Erhitzen zusammenzusintern, sich aufzublähen und dickflüssig zu werden.

Die alkolholischen Lösungen des Tannoids drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts.

Eisenchlorid gibt schwarzblaue Färbung. Leim und Cinchoninsulfat werden gefällt. Cyankalium gibt keine Reaktion, während es bei Gegenwart von Spuren von Gallussäure Rotfärbung hervorruft. Wird einer warmen, wässerigen Lösung vanadinsaures Ammon zugesetzt, so entsteht eine olivengrüne Färbung. Einige Tropfen Schwefelsäure bedingen eine intensive grasgrüne Färbung. Gallussäure gibt unter gleichen Umständen eine schwarzblaue Färbung und mit Schwefelsäure eine rotviolette Lösung.

Barytwasser ruft eine malachitgrüne Fällung hervor, die bei der Gallussäure hellblau ist. Gold- und Silbersalze werden reduziert, und bei vorsichtigem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt sublimiert Pyrogallol. Bei 100° verliert sie ihr Kristallwasser und in geschlossenem Rohr auf 200° erhitzt, spaltet sich ihre wässerige Lösung unter Wasseraufnahme in 2 Mol. Gallussäure und ein Molekül einer Gerbsäure $C_{14} H_{14} O_{10}$. Sie ist nicht löslich in Benzol, Petroläther, Chloroform. Bei 100° schäumt sie unter Wasserabgabe auf und zersetzt sich bei 260°. Eisenchlorid gibt blaue Färbung, Fehling wird reduziert, Chininsalze geben weißen Niederschlag und im polarisierten Licht ist sie rechtsdrehend.

Mit Metalloxyden bildet die Chebulinsäure Salze, die meist amorph und im Wasser unlöslich sind. Zink, Kupfer und Cadmium werden aus ihren salzsauren Lösungen gefällt, die Lösungen der Chloride der alkalischen Erden

und der Magnesia sowie Magnesiumsulfat werden durch das Myrobalanentannoid nicht gefällt.

Die Formel der Chebulinsäure $C_{28} H_{24} O_{19} + H_2 O$ wurde auf Grund der gebildeten Salze, der Benzoyl- und Phenylhydrazinverbindungen aufgestellt.

Das als Eutannin bezeichnete Tannoid wurde von Thoms[3] untersucht, der feststellte, daß es sich hier um die Chebulinsäure handelt. Die Spaltung der Chebulinsäure führte er mit Natronlauge aus und fand als Spaltungsprodukte 2 Moleküle Gallussäure und einen Gerbstoff $C_{14} H_{16} O_{12}$ oder $C_{14} H_{14} O_{11}$. Löslich erwies sie sich nach ihm auch in Amylalkohol, schwerlöslich in Chloroform und Petroläther. Ihre Reaktion ist sauer.

Werden 4 g Chebulinsäure mit 40 ccm Wasser 30 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt, so entsteht eine hellgelbe Lösung, die beim Erkalten klar bleibt. Wird sie mit Äther extrahiert, so kann man kleine Mengen Gallussäure daraus gewinnen.

Wird die wässerige Lösung im Vakuum bei 35° zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wasserfreiem Äther übergossen, dann länger stehen gelassen und hierauf nach Abgießen des Äthers und Lösen des Rückstandes mit Aceton, die Lösung mit Chloroform gefällt, so entsteht ein amorphes, weißes Pulver. Dieses ist löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, mäßig in Äther und unlöslich in Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol.

VIII. Oxydationsprodukte der Oxysäuren der Gallussäurereihe.

1. Ellagsäure.

Die Ellagsäure ist nach Braemer[1] im Jahre 1818 von Braconnot entdeckt und mehrfach im Pflanzenreich beobachtet worden. Ihr fertiges Vorkommen in der Natur war bisher zweifelhaft. Neuerdings ist es jedoch H. Kunz-Krause[2] und O. Schweissinger gelungen, ihr Auftreten als Ursache der spontanen Trübung im Himbeersaft nachzuweisen. Sehr oft wird sie als Zersetzungsprodukt der Tannoide beobachtet, aus denen sie auf diese Weise gewonnen werden kann. Im folgenden sei ihre Darstellung aus Galläpfeln und Bezoaren beschrieben.

Will man sie aus Galläpfeln gewinnen, so werden diese fein gepulvert, angefeuchtet und der weinigen Gährung überlassen. Hierauf wird die Masse ausgepreßt und der erhaltene Rückstand mit Wasser gekocht, dann koliert man, preßt heiß aus und bringt die von Ellagsäure milchig trübe Flüssigkeit aufs Filter. Nach dem Filtrieren bleibt ein gelblich weißes Pulver von unreiner Ellagsäure zurück, das nochmals mit verdünnter Kalilauge digeriert wird. Wird die filtrierte Lösung an der Luft verdunstet, so scheiden sich grünweiße Schuppen von ellagsaurem Kali ab. Dies wird zur Reinigung mit

kaltem Wasser gewaschen, aus kochendem Wasser umkristallisiert und durch Salzsäure zersetzt.

Die Bezoare verwendet man ebenfalls fein zerrieben. Die zerriebene Masse wird in einem luftdicht schließenden Gefäß mit Kalilauge in mäßiger Konzentration und in geringem Überschuß ausgezogen. Auf diese Weise erhält man eine klare Lösung, aus der man durch Einleitung von Kohlensäure das ellagsaure Kali erhält. Dieses wird wie oben weiter behandelt.

Ein vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung größerer Mengen Ellagsäuren beschreibt Trunkel[3]. Er versetzt Tannin in einprozentiger Lösung mit soviel fünfprozentiger Sodalösung, daß auf 2 Teile Tannin 1 Teil Soda kommt, und überläßt dieses Gemisch ungefähr 8 Tage lang in flachen Gefäßen der Einwirkung der Luft. Das so erhaltene ellagsaure Natrium wird abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen. Dann wird es in der Kälte dreimal mit 20 Teilen Wasser und 0,6 Teilen Salzsäure behandelt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an freier Säure betrug dann 80 %.

Die Ellagsäure erhält man derart als ein blaßgelbes, leichtes, kristallinisches Pulver vom spezifischen Gewicht 1,667. Ist die Zersetzung des Kalisalzes sehr schnell erfolgt, so besteht es aus hellgelben kleinen Säulen. War das Kalisalz aber in sehr verdünnter wässeriger Lösung, und erfolgte die Zersetzung langsam bei 60° C., so besteht das Pulver aus hochgelben, seidenglänzenden, gekrümmten Nadeln. In kaltem wie in kochendem Wasser ist sie nur wenig löslich, ebenso in Weingeist, und Äther löst gar nicht. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie beim Erwärmen eine gelbe Lösung, aus der sie durch Wasser wieder gefällt werden kann. Gut löslich ist sie in alkalischen Hydraten. Geschmack und Geruch besitzt sie nicht, und ihre Reaktion ist schwach sauer. Die an der Luft getrocknete Säure hat 3 Moleküle Kristallwasser, von dem $^2/_3$ bei 120° C, der Rest aber erst bei 200—215° C entweicht. Wird sie noch weiter erhitzt, so verkohlt ein Teil, während der andere Teil ohne Zersetzung in feinen schwefelgelben Nadeln sublimiert. Mit Eisenchlorid färbt sie sich erst grünlich, um dann eine schwarzblaue Farbe zu geben. Mit Leim gibt sie einen nicht fäulnisfähigen Niederschlag.

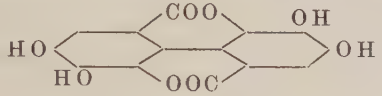
Ein Unterschied von der Gallussäure ist ihre blutrote Farbe, die sie mit konz. Schwefelsäure gibt und daß sie gleichzeitig hauptsächlich in Oxalsäure verwandelt wird. Charakteristisch ist auch die Einwirkung von unterchlorigsaurem Kali auf ellagsaures Kali und die Einwirkung der Luft auf Ellagsäure in alkalischer Lösung. In beiden Fällen entsteht eine blutrote Färbung und bei passender Konzentration ein blauschwarzes Pulver von glaucomelansaurem Kali. Dieses wird durch Weiteroxydation in Kohlensäure, Oxalsäure und eine zerfließliche Säure zersetzt. Kalk- und Barytwasser geben gelbe, dann grün werdende Niederschläge. Wird Ellagsäure mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure übergossen und Wasser hinzugeschüttet, so entsteht eine blutrote Lösung.

Ellagsäure, in alkalischer Lösung durch Natriumamalgan reduziert, gibt nach der Extraktion mit Äther Glaucohydroellagsäure, die in Wasser leicht löslich ist, und Rufohydroellagsäure, die sternförmige farblose, in salzsäurehaltigem Wasser schwer lösliche Nadeln darstellt.

Die trockene Destillation der Ellagsäure mit Zinkstaub lieferte neben anderen Körpern zwei Kohlenwasserstoffe. Der eine ist eine blättrige, farblose, kristallinische Masse, die löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig ist, während der andere noch nicht untersucht ist.

Mit Pyridin tritt sie zu einer hellgelben in Nadeln kristallisierenden Verbindung zusammen. Durch dieses Verhalten nähert sich die Ellagsäure den Cumarolen.[4]

Die Zusammensetzung der Ellagsäure [5 u. 6] wird zu $C_{14} H_6 O_8$ angegeben. Ihre Konstitution entspricht nach Graebe (1903) dem Formelbilde:



2. Ellagentannoid.

Das Ellagentannoid[1] ist in den Dividivischoten, den Myrobalanen und der Algarobilla enthalten.

Zu seiner Darstellung zieht man die Dividivischoten wiederholt mit kaltem Weingeist aus, destilliert den Weingeist ab, vermischt den Rückstand mit Wasser und fällt die filtrierte Lösung mit Kochsalz. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch gleicher Volumina gesättigter Kochsalzlösung und Wasser behandelt und die Lösung mit Essigäther ausgeschüttelt. So erhält man ein hellgelbes, leicht in Wasser lösliches Pulver. Dieses geht beim Erhitzen mit Wasser auf 110° C in Ellagsäure über. Eisenoxydsalze werden blauschwarz gefällt. Ellagentannoid zeigt sonst die Eigenschaften des Gallyltannoids.

Fridolin[2] erhielt neben Ellagsäure noch Gallussäure, was von Loewe angezweifelt wurde. Außerdem weist er noch das Fehlen von Zucker nach und stellt für das Tannoid bei 100° C die Formel $C_{54} H_{46} O_{36}$ auf.

IX. Phlobaphentannoide.

Als Phlobaphentannoide sind im nachstehenden die Tannoide zusammengefaßt, bei deren Abbau bez. Umwandlung sog. Phlobaphene (Rote) entstehen.

1. Tormentilltannoid.

Das Tormentilltannoid[1] wurde von Rembold[2] aus den Wurzeln von Potentilla tormentilla Schrank isoliert. Um es darzustellen, fällt man die wässerige Abkochung mit Bleizucker aus. Der so erhaltene und ausgewaschene

Niederschlag wird unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat erst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig ausgefällt. Der erste Niederschlag gibt bei seiner Zersetzung eine rotbraune Flüssigkeit, die Chinovasäure, Ellagsäure, Tormentilltannoid und wahrscheinlich Chinovin enthält. Der Bleiessigniederschlag gibt beim Verdampfen das Tormentilltannoid.

Das Tannoid stellt eine gelblich-rötliche, amorphe Masse dar, die leicht löslich ist in Wasser. Leimlösung fällt sie, und mit Eisenchlorid erzeugt sie eine blaugrüne, auf Zusatz von Soda violett werdende Färbung. Wird sie mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so verwandelt sie sich ohne merkliche Zuckerbildung in Tormentillrot.

Nach Schwartze[3] sind noch folgende Reaktionen bekannt:

Die wässerige Lösung gibt mit Leimlösung einen hellrötlichen Niederschlag, der an der Luft braunrot wird. Mit Ferrosulfat entsteht eine purpurrote Farbe, die grün, dunkelgrün und schließlich schwarz wird. Mit Ferrisulfat und Ferrichlorid gibt sie eine dunkelgrüne Farbe und mit Ferrinitrat eine olivengrüne.

I.	Löslichkeit in Wasser	löslich.
II.	Ferrichlorid	blaugrüne Färbung.
III.	Leimlösung	Fällung.
IV.	Ferrosulfat	purpurrote Färbung.
V.	Ferrisulfat	dunkelgrüne Färbung.
VI.	Ferrinitrat	olivengrüne Färbung.
VII.	Schwefelsäure	beim Kochen: Tormentillrot.

2. Ratanhiatannoid.

Ratanhiatannoid[1] ist das Tannoid aus der Wurzel von Krameria triandra R. et P., der Rinde von Ratanhia, der Wurzel von Krameria tomentosa. Diese Pflanzenteile wurden von Peschier[2] analysiert, und er fand darin 40 % Tannoid.

Es ist eine tiefrote[3], amorphe Masse, die leicht löslich in Weingeist ist, in Wasser, selbst in warmem, löst es sich nur unvollständig mit schmutzig rosaroter Farbe, vollständig aber nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak. Mit Ferrichlorid gibt es Grünfärbung, später einen Niederschlag. Brechweinstein wird nicht gefällt, dagegen gibt Leimlösung einen roten Niederschlag. Schmelzendes Ätzkali spaltet es in Protocatechusäure und Phloroglucin. Ferrosulfat[4] gibt schwarzbraunen, Ferrichlorid bräunlichen, Zinnchlorid blaßrötlichen Niederschlag. Kalkwasser scheidet pfirsichfarbene Flocken aus. Wird es längere Zeit mit fünfprozentiger wässeriger Schwefelsäure gekocht, so zerfällt es in Ratanhiarot und einen schwerkristallisierbaren Zucker. Deshalb wird es auch als Glykotannoid bezeichnet. Das

Ratanhiarot gleicht in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung dem Eichenrot und Kastanienrot. In der Hitze mit Ätzkali behandelt, zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin. Das chemische Verhalten ist folgendes:

I.	Löslichkeit in 1. Wasser	unvollständig löslich.
	2. Weingeist	löslich.
II.	Ferrichlorid	Grünfärbung.
III.	Brechweinstein	—
IV.	Leimlösung	Fällung.
V.	Ferrosulfat	schwarzbraune Fällung.
VI.	Zinnchlorid	blaßrötliche „
VII.	Kalkwasser	pfirsichfarbene Flocken.
VIII.	Schmelzendes Ätzkali	Phloroglucin und Protocatechusäure.
IX.	Schwefelsäure	Ratanhiarot und Zucker.

3. Arecatannoid.

Das einzig chemisch studierte Tannoid der Monocotyledonen ist das in den Samen von Areca Catechu vorkommende Arecatannoid. Es ist wenig löslich in Wasser, färbt Ferrisalze grün, liefert beim Erhitzen Protocatechusäure und ähnelt den löslichen Tannoidroten von Cinchona und Ratanhia.[1]

4. Kastanientannoid.

Wurzelrinde, Rinde des Stammes, der Äste und Zweige, Fruchtschalen und Samenhaut der unreifen Früchte von Aesculus hippocastanum[1] enthalten das Kastanientannoid.[2]

In reinem Zustand ist es eine amorphe, fast farblose, geruchlose, stark zusammenziehende Masse, die leicht in Wasser, Weingeist und Äther löslich ist. Seine Lösungen färben sich an der Luft dunkel bis rotbraun. Ferrichlorid gibt Grünfärbung, die bei Gegenwart von Alkali violett wird. Leimlösung erzeugt Fällung. Bleiacetat gibt rehfarbigen Niederschlag, ebenso essigsaure Tonerde. Unvollständige Fällung bewirken Schwefelsäure, Salzsäure, Metaphosphorsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, zweifach schwefligsaure Alkalien und Kochsalz. Wird eine mit Kalilauge versetzte Lösung des Kastanientannoids mit verdünnter Kalilauge versetzt, so scheidet Salzsäure einen rehfarbenen Niederschlag aus. Schwefelsäure spaltet in der Siedehitze Kastanienrot ab. Dieses ist rehfarben, unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und fast unlöslich in kalter Kalilauge. Wird es mit Wasser gekocht, so entsteht wieder Kastanientannoid (?).

Die Darstellung erfolgte unter Verwendung von Essigäther.[3]

I.	Löslichkeit in 1. Wasser	löslich.
	2. Weingeist	„
	3. Äther	„
II.	Ferrichlorid	Grünfärbung, mit Alkalien violett.
III.	Leim	Fällung.
IV.	Brechweinstein	—
V.	Bleiacetat	rehfarbiger Niederschlag.
VI.	Essigsaure Tonerde	
VII.	Schwefelsäure	unvollständige Fällung.
VIII.	Salzsäure	
IX.	Metaphosphorsäure	
X.	Schwefelwasserstoff	
XI.	Schwefelammonium	
XII.	Zweifach schwefelsaure Alkalien	
XIII.	Kalilauge und Salzsäure	roter Niederschlag.
XIV.	kochen mit Schwefelsäure	Kastanienrot.
XV.	Kalischmelze	Phloroglucin und Protocatechusäure.

5. Filixtannoid.

Filixtannoid ist das Tannoid, das in den Pflanzenteilen von Aspidium filix Mas vorkommt und nach Braemer auch in der Wurzel von Polypodium calaguala[1]. Es wird als glykosidisches Tannoid bezeichnet.

Das Filixtannoid gleicht sehr dem Chinatannoid; es ist eine amorphe Masse von hygroskopischem Charakter.

Die Darstellung erfolgt nach Malin, wie folgt:

Das klarfiltrierte, wässerige Dekokt der Farnwurzel wird zur Entfernung der in ihm befindlichen harzigen Masse mit Äther ausgeschüttelt. Dann fällen Bleizucker und Bleiessig daraus dasselbe Tannoid, das durch Zersetzung der ausgewaschenen Bleiniederschläge mit Schwefelwasserstoff, nochmalige partielle Fällung des Filtrates mit Bleizucker und Zerlegung des helleren Teiles des Niederschlages in reiner Form erhalten werden kann.

Wollenweber[2] stellte sich ein spirituöses Filixextrakt dar und fand bei seinen Versuchen, dieses in seine Bestandteile zu zerlegen, daß sich der tannoidähnliche Anteil in seinen Eigenschaften verschieden verhält. Er fällte aus dem Extrakt mit Aceton den vorhandenen Rohrzucker und erhielt nach Abdestillieren des Acetons das Tannoid als eine rotgefärbte pulverige Masse. Ein Teil davon war in Wasser unlöslich, während der größte Teil sich in Wasser löste. Die wässerige Lösung gab mit Ferrichlorid eine deutliche Grünfärbung. Daraus schloß Wollenweber, daß das bis jetzt beschriebene Filixtannoid nicht die einzige Form ist, in der es in Filix mas

vorkommt. Er erhielt das reine Filixtannoid als eine leicht zerreibliche Masse von rötlichgelber Farbe. Wollenweber nimmt an, daß das in frischen Rhizomen befindliche Tannoid völlig farblos ist und daß man es auch farblos erhalten kann, wenn man es unter Vermeidung von Luftzutritt im Vakuum darstellt. Tritt aber Sauerstoff der Luft hinzu, so hat es die Eigenschaft, rasch sich rötlich bis rot zu färben. In Wasser ist es in jedem Verhältnis löslich, und die einprozentige wässerige Lösung gibt im Polarisationsapparat keine Rechtsdrehung. Ist sie vorhanden, so führt er sie auf Verunreinigung durch Rohrzucker zurück.

Auffällig ist, daß das Filixtannoid stickstoffhaltig sein soll. In absolutem Alkohol ist es in reinem Zustand in der Kälte etwas weniger löslich, in allen Fällen aber in 90prozentigem Alkohol. Essigäther und Aceton lösen nur wenig, während ein Gemenge von Aceton und Alkohol große Mengen auflöst. In Äther, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es fast unlöslich. Glyzerin und Eisessig lösen nur wenig. Wässerige Lösungen schäumen stark wie Seifenlösung. Säuren bedingen, wenn man sie tropfenweise zusetzt, voluminöse Niederschläge. Ferrichlorid ruft Grünfärbung hervor, die rasch in eine bräunliche Mißfärbung übergeht. Auf Zusatz von Barythydrat entsteht eine himmelblaue Färbung, die bald in rot übergeht. Chlorkalklösung erzeugt einen dunkelbraunen bis schwarzgrünen Niederschlag, der sich nach Zusatz der ersten Tropfen beim Umschütteln unter gelbroter Färbung der Flüssigkeit wieder auflöst, auf weiteren Zusatz von Reagenz aber bestehen bleibt und bei einem gewissen Überschuß zitronengelb ausfällt. Ferner gibt die wässerige Lösung eine starke Liebensche Jodoformreaktion, Leim und Eiweiß sowie die Salze des Chinins und Strychnins werden gefällt. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden beim Erhitzen reduziert.

Beim Erhitzen auf 100° C findet Wasserabgabe statt, bei 112° C weicht es unter starkem Aufblähen auf und bei 250° C treten tiefgehende Zersetzungen ein, deren Resultat Verkohlung ist. Aus den Versuchen Wollenwebers geht hervor, daß das Filixtannoid in hohem Maße zur Anhydridbildung befähigt ist, wie aus den Resultaten seiner Analyse hervorgeht. Danach enthält das Rhizom von Filix mas:

1. Natürliches Filixtannoid, das er als Protofilixgerbsäure bezeichnet. Diese ist sehr leicht löslich in Wasser. Bei 100° C gibt sie, ohne ihre Löslichkeit im Wasser zu verlieren, 2 Moleküle Wasser ab.
2. Dieses natürliche Filixtannoid bildet ein erstes Filixtannoidanhydrid, wenn auf 125° C erhitzt oder mit Blei behandelt wird, durch Abgabe von 4 Molekülen Wasser. Dieses Anhydrid ist wenig löslich in Wasser und entspricht dem bisher beschriebenen Filixtannoid.
3. Aus diesem Filixtannoidanhydrid entsteht beim Erhitzen auf 148° C

ein zweites durch Abgabe von 2 Molekülen Wasser. Dieses ist in Wasser unlöslich.

Das chemische Verhalten des Filixtannoids ist nach Husemann-Hilger[3] und Beilstein[4] folgendes:

I.	Löslichkeit in 1. Wasser	trübe Lösung.
	2. starkem Weingeist	wenig löslich.
	3. gewöhnlichem Weingeist	ziemlich gut löslich.
II.	Leim	Fällung.
III.	Ferrichlorid	olivengrün + Soda violett.
IV.	Alkalische Kupferlösung	Reduktion.
V.	Verdünnte Schwefelsäure	beim Kochen: Filixrot und Zucker in Lösung.
VI.	Schmelzendes Kalihydrat	Protocatechusäure und Phloroglucin.
VII.	Bleiessig	Fällung.
VIII.	Bleizucker	„

6. Chinatannoid.

Das Chinatannoid[1] wurde schon von Berzelius[2] gefunden und kommt in den Chinarinden vor. Näher untersucht wurde es erst von R. Schwarz[3]. Nach ihm stellt es eine hellgelbliche, zerreibliche, beim Reiben elektrisch werdende, sehr hykroskopische Masse von säuerlich herbem aber nicht bitterem Geschmack dar. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Leim, Eiweiß und Stärke werden gefällt. Ferrisalze geben Grünfärbung, Brechweinstein graugelbe Fällung, ebenso werden die Alkaloide gefällt. Salzsäure und Schwefelsäure fällen es als Salze dieser Säuren aus. An der Luft nimmt es besonders bei der Gegenwart von Alkalien Sauerstoff auf, färbt sich rotbraun und scheidet wahrscheinlich Chinarot ab.[4] Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in Chinarot und Zucker gespalten. Wird es der trockenen Destillation unterworfen[1], so tritt neben Pyrogallol und brenzlichem Öl eine karminrote, in Wasser unlösliche, in Äther und Weingeist lösliche Substanz auf. Das Chinarot ist ein braunrotes Pulver, und der Zucker erscheint in Gestalt eines Syrups mit den Reaktionen des Traubenzuckers. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt im wesentlichen Protocatechusäure. Bleiacetat gibt einen hellgelben Niederschlag.[4] Die Darstellung ist folgende:

Aus der wässerigen Abkochung wird durch gebrannte Magnesia das Chinarot ausgeschieden. Darauf wird das Filtrat mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag in verdünnter Essigsäure gelöst und wiederum mit Ammoniak gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff

zersetzt. Das so gewonnene Filtrat wird neben Vitriolöl und einem Gemenge von Eisenvitriol und Kalistücken im Vakuum verdunstet.

Das chemische Verhalten des Chinatannoids ist folgendes:

I.	Löslichkeit in 1. Wasser	löslich.
	2. Weingeist	„
	3. Äther	„
II.	Leim	Fällung.
III.	Eiweiß	„
IV.	Stärke	„
V.	Ferrisalze	Grünfärbung.
VI.	Brechweinstein	Fällung.
VII.	Alkaloide	„
VIII.	Salzsäure	Fällen aus den wässerigen Lösungen Salze aus.
IX.	Schwefelsäure	
X.	Schmelzendes Kalihydrat	Protocatechusäure.
XI.	Bleiacetat	Fällung.
XII.	Verdünnte Mineralsäure	beim Kochen: Chinarot + Zucker.

7. Quebrachotannoid.

Das Quebrachotannoid[1] wurde von Arato im Quebrachogummi gefunden. Im Holz kommt es ebenfalls vor. Das Quebrachogummi wurde mit Äther ausgezogen und gab an diesen Spuren eines kristallisierbaren Körpers ab, der Ferrichlorid nicht färbt. Das Quebrachotannoid ist amorph, von hellgelber Farbe und zusammenziehendem Geschmack. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, noch weniger in Äthyläther, aber gut in warmem Wasser, Äthyl- und Amylalkohol und Glyzerin. Unlöslich ist es ferner in Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Ligroin, Benzol und Toluol. Ferrichlorid wird schmutzig grün gefärbt. Die Farbe geht in dunkelrot über, wird durch Zusatz von Ammoniak violett und durch Essigsäure rötlich. Metallsalze, Brechweinstein, Leim und Eiweiß werden gefällt, und zwar erzeugen Bleisalze, Kalksalze und Barytwasser weiße Niederschläge, die sich bald verfärben. Leichtlöslich ist es in wässerigen und alkoholischen Alkalien mit tief dunkelroter Farbe. Aus seinen wässerigen Lösungen wird es durch Kochsalz teilweise wieder abgeschieden, ebenso durch Zusatz von konzentrierter Schwefel- und Salzsäure; mit Bromwasser entsteht in den wässerigen Lösungen ein rötlichgelber Niederschlag.[2]

Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzcatechin, mit schmelzenden Alkalien Protocatechusäure und Phloroglucin. Durch Schwefelsäure wird es in einen in Äther unlöslichen Körper und in eine kristallinische, in Äther lösliche Substanz zersetzt, die sich wieder in Phloroglucin und Protocatechusäure zerlegt.

8. Celastrustannoid.

Dragendorff[1] hat in Celastrus obscurus ein Tannoid gefunden, das Ferrisalze bläut. Die Darstellung erfolgte nach der Bleimethode.

Hierdurch erhielt er einen Körper von bräunlicher Farbe. Dieser ist sehr schwer löslich in absolutem Alkohol; ebenso ist er unlöslich in absolutem Äther, dagegen leicht löslich in wasserhaltigem Äther. Durch Ferroferrisalze wird es blauschwarz gefällt. Blei-, Kupfer- und Stannosalze sowie Leim geben Niederschläge, während Brechweinstein nicht gefällt wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Zucker und eine dem Eichenrot ähnliche Substanz, das Cellastrusrot.

9. Andatannoid.

In der Euphorbiacee Johannesia princeps Vellona wurde neben einem Farbstoff, der wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des in ihr enthaltenen Tannoides ist, das Andatannoid[1] gefunden. Dieses Tannoid ist von karmesinroter Farbe, pulverisierbar und besitzt einen stark zusammenziehenden Geschmack. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich und bildet beim Erhitzen eine voluminöse Kohle. Seine Lösungen werden von Ferrisalzen tiefschwarz gefärbt. Barytwasser erzeugt eine olivengrüne Fällung. Brechweinstein ruft rotgelblichen, Cinchoninsulfat rötlichen, Zinnchlorid schmutzig gelblichrötlichen und Leimlösung käseartigen Niederschlag hervor.

Der Farbstoff — Andarot? — ist ein ziegelrotes Pulver, das beim Erhitzen eine kompakte Masse gibt, die Aschespuren hinterläßt. Er ist löslich in Essigäther, Essigsäure, Alkohol und Ammoniak. Mit Schwefelsäure entsteht eine schwarzbraune Lösung, aus der sich der Farbstoff auf Zusatz von Wasser als dunkelbraune Flocken wieder ausscheiden läßt. In kaltem Wasser ist er unlöslich, kann aber durch Erhitzen unter Zusatz von Ammoniak gelöst werden. Die alkoholischen Lösungen geben mit Ferrichlorid Schwarzfärbung, mit Zinnchlorid rote Niederschläge.

Marsset[2] fand in der Euphorbia pilulifera ebenfalls einen Körper, der Tannoidreaktionen zeigt. Braemer ist darüber der Ansicht, daß „ces indications sont trop vagues pour permettre un rapprochement de ce principe avec un autre tannin".

10. Erlentannoid.

Das Erlenholztannoid, auch Erlenfarbstoff genannt, wurde schon von Stenhouse[1] als Nichtglykosid betrachtet. Dreykorn und Reichardt[2] haben es isoliert, indem sie Erlenholzsägespäne mit Wasser erschöpften. Die Lösung wurde mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Bleisalz mit Alkohol ausgezogen. So erhielt man das Tannoid als ein rotbraunes Pulver, das löslich in verdünntem Alkohol,

Wasser, schwerlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist.

Eine Silbernitratlösung gibt mit der wässerigen Lösung des Tannoids nach Zusatz von etwas Ammoniak einen Niederschlag. Dieser ist anfangs braun, färbt sich aber durch Reduktion von Silber rasch schwarzbraun. Mercurinitrat, Mercuronitrat geben braune Niederschläge. Kupfersulfat gibt einen braunen Niederschlag, dessen Überschuß in Ammoniak löslich ist. Zinksulfat bedingt hellbraunen Niederschlag. Chlorbaryum, Chlorcalcium und Magnesiumsulfat geben auf Zusatz von Ammoniak braune Fällung. In konz. Schwefelsäure löst sich das Tannoid mit rotbrauner Farbe, die beim Erhitzen schwarz wird. Wird es mit konz. Salpetersäure erwärmt, so bilden sich Oxalsäure und Kohlensäure. Ferrichlorid wird grün gefärbt, Gelatine und Brechweinstein werden hellbraun gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Erlenrot und ein gärungsfähiger Zucker. Das Erlenrot ist in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol nur wenig löslich, und Natronlauge und Ammoniak lösen es mit schöner hellrotbrauner Farbe. Wird der alkalischen Lösung Säure zugesetzt, so wird es in Flocken wieder ausgeschieden. Die Trockendestillation liefert Brenzcatechin und die Kalischmelze Essigsäure, Protocatechusäure und Phloroglucin.[3]

Das chemische Verhalten ist folgendes:

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	löslich.
	2. Alkohol dil.	„
	3. Alkohol abs.	schwerlöslich.
	4. Äther	unlöslich.
	5. Benzol	„
	6. Schwefelkohlenstoff	„
	7. konz. Schwefelsäure	löslich.
II. Ferrichlorid		Grünfärbung.
III. Gelatine		Fällung.
IV. Brechweinstein		„
V. Silbernitrat	+ Ammoniak	braune Fällung.
VI. Quecksilbernitrat	„	„ „
VII. Mercuronitrat	„	„ „
VIII. Cuprisulfat	„	„ „
IX. Zinksulfat		„ „
X. Chlorbaryum		„ „
XI. Chlorcalcium		„ „
XII. Magnesiumsulfat		„ „
XIII. konz. Salpetersäure		beim Erhitzen: Oxalsäure und Kohlensäure.

XIV. verdünnte Schwefelsäure	beim Kochen: Erlenrot + Zucker.
XV. Kalischmelze	Essigsäure, Protocatechusäure, Phloroglucin.
XVI. Trockene Destillation	Brenzcatechin.

11. Tannoide der Rosaceen.

Die Rosaceen gehören zu den am meisten adstringierenden Pflanzen. Ihre Tannoide sind aber noch wenig untersucht.

1. Rochleder[1] fand in Cerasus acida ein Tannoid, das mit dem der indischen Kastanie verwandt sein soll. Mit Säuren liefert es einen roten Körper.

Will man das Tannoid aus der Weichselkirsche darstellen, so wird aus dem wässerigen Dekokt zunächst durch Zinkacetat das Fuscophlobaphen gefällt. Dieses ist ein amorpher brauner Körper, der löslich in Alkohol ist und aus dieser Lösung durch Äther wieder ausgefällt werden kann. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure bildet er bei 105° C ein ziegelrotes Harz und ein Kohlenhydrat. Nach dessen Abscheidung wird aus dem wässerigen Dekokt durch Bleizucker Rubrophlobaphen, ein ziegelroter in Alkohol und Kalilauge löslicher Körper, und Tannoid gefällt. Dieses ist in Wasser löslich, färbt Ferrichlorid grün, während es mit Leim nur eine Trübung gibt. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt Zersetzung in einen roten Körper und Zucker.[2]

2. Rubus villosus[3] enthält 14,03—18,91 % eines Tannoides. Dieses ist eine harte, harzige Masse von dunkelbrauner Farbe und schwachem Geruch, die leicht in Wasser löslich ist. Die Lösung wird mit Alkali tiefrotbraun, in Äther und Essigäther ist es nur wenig löslich, und unlöslich ist es in Benzol und Aceton. Ferrichlorid gibt dunkelgrüne Färbung. Wird es auf 160° C erhitzt, so soll es in Pyrogallol übergehen. Säuren spalten es in Gallussäure und Ellagsäure. Cyankali gibt hellrote Färbung.

3. In der Rinde von Cerasus acida kommt noch ein Tannoid $C_{21} H_{20} O_{10} + {}^1/_2 H_2 O$ vor, das bei Wasserverlust Isophloroglucin und Isokaffeesäure liefert.[4]

4. Ferner ist noch ein Tannoid in Sorbus aucuparia L. zu erwähnen, das nach seinen Eigenschaften mit der Kaffeesäure verwandt ist. Es fällt weder Leim noch Alkaloide. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzcatechin und mit schmelzendem Ätzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

12. Quercitannoide.

In den Eichenrinden sind verschiedene Tannoide vorhanden, deren Bezeichnung noch recht mangelhaft und verwirrt ist. Berzelius[1] identi-

fiziert die Eichenrindentannoide mit dem Gallustannoid, die aber von einander verschieden sind. Nach Braemer[2] handelt es sich um drei Tannoide. Diese sind enthalten:

1. in der Rinde von Quercus Robur L. } somit als Eichenrinden-
2. in der Rinde von Quercus pubescens } tannoide zu bezeichnen.
3. in dem Eichenholz von Quercus Robur L. (somit als Eichenholztannoid anzusprechen).

I. Eichenrindentannoid von Quercus Robur L. hat Grabowski[3] durch fraktionierte Bleiacetatfällung dargestellt. Es stellt ein gelbbraunes oder rötlich weißes, amorphes Pulver dar. Dieses löst sich zu 0,6 Teilen in 100 Teilen Wasser. Leicht löst es sich in Weingeist, schwer in Essigäther und Benzol. Ferrichlorid gibt dunkelblaue Färbung, und Leim wird gefällt. Wird es mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien gekocht, so zerfällt es in Zucker und Eichenrot. Dies geschieht ebenfalls beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, bildet es scheinbar Methylchlorid. Die Kalischmelze liefert hauptsächlich Protocatechusäure und Phloroglucin. Infolge seines Zerfalles in Zucker wurde es als Glykosid angesehen, was aber nach Etti nicht berechtigt ist, da der gebildete Zucker frei in der Rinde vorkommt.

II. Eichenrindentannoid von Quercus pubescens wurde auf folgende Weise dargestellt:

Die Rinde wird mit 20prozentigem Alkohol ausgezogen, dann mit Äther geschüttelt und nach Verdunsten der Lösung der Rückstand in wässerigem Weingeist gelöst. Die Lösung wird solange mit Bleiessig gefällt, bis ein rein gelber Niederschlag entsteht. Dann wird filtriert und aus dem Filtrat das Tannoid durch Äther ausgezogen.[4]

Es ist ein amorphes, rötlich weißes Pulver, das bei 120° C sein Wasser verliert, bei 140° C schmilzt, um dann unter Wasserverlust wieder fest zu werden und braunrot zu erscheinen. Die Lösung in wässerigem Weingeist wird zunächst bläulich grün gefärbt, wird dann grün und nach Zusatz von Kochsalz entsteht Blau- und dann Rotfärbung. Aus der grünen Lösung scheidet sich bald wieder ein grüner Niederschlag ab. Wird das Tannoid mit Salzsäure auf 130° C erhitzt, so entsteht Methylchlorid, bei Erhitzung mit Schwefelsäure aber etwas Gallussäure.

III. Eichenholztannoid wurde von Boettinger[5] beschrieben. Es ist ein leicht in Wasser und Alkohol lösliches, gelbbraunes, hygroskopisches Pulver. Ferrichlorid bewirkt blauviolette Färbung, und Leim wird gefällt. Bei 135° C verliert es 2 Moleküle Wasser und liefert bei der Hydrolyse ein Rot, das von dem der Eichenrindentannoide verschieden ist.

13. Salixtannoid.

In den Weiden Salix caprea L, S. pentandra L, S. fragilis und S. purpurea kommt ebenfalls ein Tannoid[1] vor. Dieses ist schon von Davy[2] beobachtet worden. W. Sonne[3] und Kutscher[4] fanden, daß es wenig Neigung zur Oxydation hat.

Johansen[5] stellte es nach der Bleimethode her und erhielt es als braunroten, amorphen Körper[6], der nur sehr wenig löslich in Wasser ist, dagegen leicht in Ammoniak, Alkohol und Äther. Aus diesen Lösungen ist es durch Salzsäure wieder ausfällbar. Beim raschen Erhitzen bläht es sich bedeutend auf. Die wässerigen Lösungen verhalten sich wie die des Eichenrindentannoids. Ferrisalze geben intensiv blauschwarze Fällungen, die auf Zusatz von Soda violettrot werden. Mercuronitrat, Quecksilberchlorid, Cupri- und Zinksulfat werden gefällt. Erdalkalisalze geben lösliche Niederschläge. Brechweinstein, Eiweiß und Alkaloide geben Fällungen. Die Kalischmelze liefert beträchtliche Mengen eines in Wasser schwerlöslichen harzartigen Körpers.

I.	Löslichkeit in: 1. Wasser	löslich.
	2. Alkohol. . . .	„
	3. Äther	wenig löslich.
	4. Ammoniak . .	„ „
II.	Ferrisalze	blauschwarze Fällung.
III.	Mercuronitrat	Fällung.
IV.	Quecksilberchlorid	„
V.	Zinksulfat	„
VI.	Cuprisulfat	„
VII.	Erdalkalisalze	„
VIII.	Brechweinstein	„
IX.	Eiweiß	„
X.	Alkaloide	„
XI.	Bleiacetat	„
XII.	Kupferacetat	„
XIII.	Ferrocyankalium	„
XIV.	Goldchlorid	Reduktion.
XV.	Silbernitrat	
XVI.	Hydrolyse	Farbstoff + Zucker.
XVII.	Kalischmelze	harzartiger Körper.

14. Ulmentannoid.

In den Ulmaceen sind zwei Tannoide enthalten.[1] Nach Johansen[2] wurde das Ulmentannoid aus Ulmus campestris gewonnen. Ferein[3] stellte aus den Herbstblättern von Ulmus campestris die Gelatine fällende Xanthotannsäure her.

In bezug auf Farbe, Geschmack und das Verhalten der wässerigen Lösungen teilt das Ulmentannoid die Eigenschaften des Weidentannoides.[4] Ferrichlorid erzeugt schmutzig grüne, durch Zusatz von Soda violett werdende Fällung, während der Niederschlag mit Ferrisulfat rein grün ist. Blei- und Kupferacetat werden gefällt, Zinksulfat nur langsam und schwach. Mercuronitrat, Stärke, Leim und Alkaloide rufen Fällungen hervor. Goldchlorid, Silbernitrat und alkalische Kupferoxydlösungen werden reduziert. Sehr verdünnte Kalilauge und Kalkwasser lösen das Tannoid mit gelber, dann braun werdender Farbe.

Die Spaltung mit Mineralsäuren gab nach dem Ausschütteln mit Äther eine Spur kristallinischer Produkte und einen Zucker, der dem des Weidentannoides völlig gleich war.

Die Kalischmelze lieferte nach Extraktion mit Äther eine fettige, harzige, schmierige, in Alkohol leicht, und in Wasser sehr schwer lösliche Substanz und einen Körper, der die Reaktion des Phenols gab. Die trockene Destillation lieferte, wie beim Weidentannoid, Brenzcatechin.

I.	Löslichkeit in: 1. Wasser . . .	löslich.
	2. Alkohol . . .	„
	3. Ammoniak .	„
	4. Äther	wenig löslich.
II.	Ferrichlorid	schmutzig grüne Fällung.
III.	Ferrisulfat	„ „
IV.	Stärke	„
V.	Leim	„
VI.	Alkaloide	„
VII.	Bleiacetat	„
VIII.	Kupferacetat	„
IX.	Zinksulfat	„
X.	Zinnchlorid	„
XI.	Kalkacetat	„
XII.	Goldchlorid, Silbernitrat . . .	Reduktion.
XIII.	Mineralsäuren	beim Kochen: kristallinisches Produkt + Zucker.
XIV.	Kalischmelze	harziger Körper + Phenol.
XV.	Trockene Destillation	Brenzkatechin.

15. Callutannsäure.

Das Tannoid der Calluna vulg. Salisb. wurde von Rochleder[1] dargestellt und für dasselbe die Formel $C_{14} H_7 O_9$ berechnet.

Ihre Darstellung erfolgte durch die Bleimethode, wodurch man die Callutansäure als eine bernsteingelbe, geruchlose Masse erhielt, deren wässerige

Lösung Silberoxyd reduziert, Zinnchlorid eigelb fällt und Eisenchlorid grün färbt.

Wird die wässerige Lösung mit Mineralsäure erhitzt, so färbt sie sich rotgelb und scheidet gelbe Flocken von Calluxanthin ab. Dieses absorbiert in alkalischer Lösung schnell den Sauerstoff der Luft. Das Oxydationsprodukt wird durch Säuren mit rotbrauner Farbe gefällt.

I. Löslichkeit in: Wasser . . . löslich.
II. Silberoxyd . . . . . Reduktion.
III. Zinnchlorid . . . . . gelbe Fällung.
IV. Ferrichlorid . . . . . Grünfärbung.
V. Mineralsäuren . . . . . beim Erhitzen: Calluxanthin.

16. Rhodotannsäure.

Rhodotannsäure wurde von Schwarz[1] aus den Blättern von Rhododendron ferrugineum wie die Callutannsäure gewonnen.

Sie ist wie diese ein bernsteingelbes, amorphes, säuerlich herbschmeckendes Pulver von der Zusammensetzung $C_{14} H_6 O_7$. Es ist in Wasser löslich, färbt Ferrichlorid grün und fällt Zinnchlorid gelb. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren scheidet die wässerige Lösung rotgelbes Rhodoxanthin ab.

17. Leditannsäure.

Die Leditannsäure ist ein in Ledum palustre L. enthaltenes Tannoid, das wie Callutannsäure dargestellt wird. Nach Rochleder, Schwarz und Willigk[1] ist sie ein rötliches, amorphes, geruchloses, in Wasser, Weingeist und Alkohol leicht lösliches Pulver von der Formel $C_{28} H_{15} O_{15}$, das Ferrichlorid dunkelgrün färbt und Bleiacetat sowie Zinnchlorid gelb fällt. Wie bei den beiden vorhergehenden Tannoiden wird auch hier durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren ein gelbes oder rotes Pulver abgeschieden: Ledixanthin.

Bei der trockenen Destillation entsteht ein Körper, der die Eigenschaften des Brenzcatechin besitzt.

18. Tannoide aus Polygonum bistorta.

F. Ilin[1] stellte aus Polygonum bistorta zwei Tannoide dar. Beide sind amorph, löslich in Wasser und Alkohol und werden von Hautpulver schnell adsorbiert, das sie aber verschieden färben. Beide sind sehr unbeständig und zersetzen sich schon beim Eindampfen im Wasserbade.

Ferner unterscheiden sie sich durch die Elementaranalyse, ihr ungleiches Verhalten gegen polarisiertes Licht, gegen Eisenchlorid und Bleisalze. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein im Wasser unlösliches, amorphes Rot und Gallussäure. Die Ätzkalischmelze liefert Gallussäure und Phloroglucin.

19. Kinotannoid.

Das Malabarkino[1] wird auf der Malabarküste durch Einschnitte in die Rinde von Pterocarpus Marsupium Mart. gewonnen. Das australische Kino dagegen wird aus verschiedenen Eukalyptusarten bereitet.

Schmilzt man Malabarkino mit Kali, so entsteht sehr viel Phloroglucin und Protocatechusäure. Trägt man in zwei Teile kochende, verdünnte Salzsäure einen Teil Malabarkino ein, kocht dies auf, filtriert und schüttelt mit Äther aus, so erhält man nach Verdunsten des Äthers und wiederholter Umkristallisierung des Rückstandes aus Wasser, das Kinoin. Dies stellt farblose Prismen dar, die sehr leicht in Alkohol und heißem Wasser löslich sind, schwer löslich dagegen in Äther und kaltem Wasser. Ferrichlorid färbt rot, und Leim wird nicht gefällt. Bei 120—130° C geht das Kinoin in Kinorot über. Dieses ist ein rotes, schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliches Harz, das von Ferrichlorid schmutzig grün gefärbt wird. Es ist löslich in Alkalien und fällt Leim. Bei 160—170° C schmilzt es und geht dann in das Anhydrid $C_{28}H_{20}O_{11}$ über, das auch durch Kochen von Kinorot mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure entsteht.

Wisfeldt[2] vermutet, daß das Kino vielleicht Catechutannoid enthalte. Nach Hennig[3] ist das dargestellte Präparat nur teilweise in Wasser löslich, also ein Gemenge. Das Tannoid des Kino hält er für identisch mit dem Galläpfeltannoid.

X. Tannoide mit verschiedenen Abbauprodukten.

1. Becuibatannoid.

Peckolt[1] untersuchte den Becuibabaum, der in die Familie der Myristiceen gehört und dessen Produkte viel in der Provinz Rio de Janeiro als Heilmittel verwendet werden. Das von ihm durch die Bleimethode dargestellte Tannoid hat fast die gleichen Eigenschaften wie das Kinotannoid. In Wasser, Äther und Alkohol ist es mit hellroter Farbe löslich. Ferrosalze fällen es grau, fast schwärzlich. Leimlösung gibt zuerst farblose Fällung, die sich rosarot färbt. Baryt- und Ammoniumcarbonat geben eine hellviolette Verbindung. Mit Kupferacetat entsteht eine rotbraune Fällung. Eine gesättigte Lösung, mit einer weingeistigen Kalilösung vereinigt, scheidet dunkelbraune, harzige Stücke aus, die sich am Glase festsetzen. Kaliumdichromat gibt einen dunkelorangen Niederschlag, Silbernitrat einen hellvioletten, und basisches Bleiacetat wirkt fast gelatinierend mit hellviolettscheinender Farbe, fleischrot schimmernd. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Tannoid zuerst braun, braunrot, und zuletzt löst es sich mit dunkelbrauner Farbe, die durch Hinzufügen von Wasser klar bleibt.

Kalte Salpetersäure färbt zuerst rötlich, dann gelb und löst schließ-

lich mit dunkelgelber Farbe. Kochende Salpetersäure löst sofort mit gelber Färbung unter Verwandlung in Oxalsäure. Salzsäure bringt in der Lösung eine starke rote Trübung hervor, die sich später dunkel färbt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verflüchtigt sich das Tannoid. Setzt man eine Lösung des Tannoids der Luft aus, so gibt es schon nach 12 Stunden einen starken, unlöslichen, hellroten Niederschlag, der nach längerer Zeit immer dunkler wird und sich durch Salzsäure in ein sehr schönes dunkelbraunes samtartig scheinendes Pulver umwandeln läßt.

In Wasser, Alkohol und Ammoniak ist es löslich. Aus der letzteren Lösung kann es durch Essigsäure in Form von dunkelkarmesinroten Flocken wieder ausgefällt werden, die an der Sonne dunkelrot werden und dann in Wasser unlöslich sind.

In Alkalien löst es sich leicht mit mehr oder weniger heller oder dunkler Farbe. Salpetersäure färbt sich rotgelb. In Chloroform, Äther, ätherischen und fetten Ölen ist es ganz unlöslich. Ferrichlorid bewirkt eine dunkelgrüne Färbung. Ferrosulfat bedingt schwarzblaue Färbung. Platinchlorid erzeugt einen starken dunkelrotbraunen Niederschlag und Goldchlorid eine starke Trübung der Flüssigkeit, die sich später schmutzig rotbraun färbt und einen dunkelrotbraunen Niederschlag gibt. Jodtinktur scheidet braune Flocken aus. Mercuronitrat gibt einen dunkeln fleischfarbenen Niederschlag, und basisches Bleiacetat bildet eine hellrote Masse. Kaliumdichromat bewirkt gelbbraune flockige Fällung. Silbernitrat bedingt eine hellrote flockige Ausscheidung.

2. Maclurintannoid.

Das Tannoid Maclurin (Moringerbsäure) kommt im Gelbholz vor.[1] Es wurde zuerst von Wagner 1850[2] entdeckt und untersucht und bildet farblose Kristalle, weniger rein ein hellgelbes, aus mikroskopischen, durchsichtigen Nadeln bestehendes Pulver, das erst bei 140° C völlig zu entwässern ist. Bei 200° schmilzt es, und bei 275° C zersetzt es sich in Kohlensäure und Brenzkatechin.[3] Der Geschmack ist süßlich, die Reaktion sauer. Beim Erhitzen mit Kalihydrat in wässeriger Lösung und Eindampfen bis zu einer breiförmigen Masse spaltet es sich in Protocatechusäure und Phloroglucin. Mit Schwefelsäure gibt es nach längerem Stehen eine rote Substanz: Rufimorinsäure, die man auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure gewinnen kann. Delffs[4] sieht im Maclurin nur unreines Morin und auch Wagner[5] hält es für identisch mit Morin. Nach Braemer[6] hat es die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ und ist ein Anhydrid des Maclurins. Erhitzt man es mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine anfangs hochrote, dann weingelb werdende Flüssigkeit, die neben einem wegen seiner eigentümlichen Farbenveränderungen Machromin genannten Körper Phloroglucin enthält.

Dargestellt wird es aus dem Gelbholz, indem man den aus dem eingedampften Absud desselben sich ausscheidenden Bodensatz mit Wasser einige Male auskocht und die heißfiltrierte Flüssigkeit etwas eindunstet. Beim Abkühlen fällt der größte Teil aus, und der wahrscheinlich als Kalksalz noch in Lösung befindliche Rest wird auf Zusatz von Salzsäure ausgeschieden.

Das chemische Verhalten des Maclurintannoids ist übersichtlich folgendes:

I.	Löslichkeit in kaltem Wasser . . .	fast unlöslich.
	warmem Wasser . .	löslich.
	kochendem Wasser .	„
	Weingeist	„
	Holzgeist	„
	Äther	unlöslich.
	fettem Öle	„
	ätherischem Öle . .	„
	Ätzalkalien	löslich.
II.	Kochsalz	Fällung.
III.	Ferri-, Ferrosalze	schwarzgrüne Färbung.
IV.	Leim	Fällung.
V.	Eiweiß	„
VI.	Mercurisalze	Reduktion.
VII.	Cuprisalze	
VIII.	Goldsalze	
IX.	Silbersalze	
X.	Kalihydrat	beim Erhitzen: Protocatechusäure + Phloroglucin.

3. Hopfentannoid.

R. Wagner[1] stellte zuerst 1859 das Hopfentannoid aus den Zapfen von Humulus lupulus dar und hielt es für identisch mit dem Morintannoid. Nach Braemer[2] betrachtet Etti es als ein Glykotannoid „ne méritant pas le nom de tannin, car elle n'est pas précipitée par la peau ni par l'émétique". Etti wird in seiner Ansicht noch dadurch bestärkt, daß beim Erhitzen auf 120—130° C unter Wasserverlust und Rotfärbung das Hopfentannoid einen Körper liefert, der Leimlösung fällt und Phlobaphen der Hopfenzapfen genannt wird.[3]

Das Hopfentannoid ist rehfarben, in Wasser, Alkohol, Essigäther löslich und unlöslich in Äther; in wässeriger Lösung gibt es Fällung mit Eiweiß, Kochsalz und Mineralsäuren; mit Brechweinstein gibt es keine Reaktion. Ferrichlorid wird grün gefärbt und alkalische Kupferlösung wird reduziert. Verdünnte Schwefelsäure bildet Zucker, und die Kalischmelze liefert Protocatechusäure und Phloroglucin.

Zu seiner Darstellung bedient man sich der Hopfenzapfen, die man zuerst mit Äther, dann mit 90prozentigem Alkohol extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird fraktionniert mit Bleiacetat gefällt. Die letzte Fällung wird mit Schwefelwasserstoff in Wasserlösung zerlegt und verdampft. Aus diesem Rückstand wird das Tannoid mit Essigäther extrahiert.

Der Chemismus des Hopfentannoids ist folgender:

I.	Löslichkeit in: 1. Wasser . . .	löslich rehfarben.
	2. Alkohol. . .	„
	3. Essigäther .	„
	4. Äther. . . .	unlöslich.
II.	Kochsalz	Fällung.
III.	Mineralsäuren	„
IV.	Eiweiß	„
V.	Brechweinstein	—
VI.	Eisenchlorid	grün.
VII.	Alkalische Kupferlösung . . .	reduziert.
VIII.	Verdünnte Schwefelsäure . . .	bildet Zucker.
IX.	Kalischmelze	Phloroglucin + Protocatechusäure.

4. Cocatannoid.

In den Blättern von Erythroxylon Coca Lam. wurde von Wackenroder[1] das Cocatannoid gefunden, das Eisensalze grünt. Nach Niemann[2] wurde es nach der Bleimethode dargestellt. Es wird gefällt durch alkalische Erden, Brechweinstein und Eiweiß, aber nicht durch Leim. H. Warden[3] fand dann in den Blättern der in Peru angebauten Coca ein Tannoid, das mit dem erstgenannten übereinstimmt, kristallisierbar ist und die Formel $C_{14}H_{18}O_8$ besitzt. Mit Alkalien zerfällt es in Protocatechusäure und Pyrogallol, während es mit Säuren eine Substanz bildet, die alkalische Kupferlösung reduziert.

5. Tannoid von Juglans regia.

In den Nüssen von Juglans regia wurde ein Tannoid gefunden[1], das durch Säuren in Ellagsäure und einen in Wasser unlöslichen Körper zerfällt. Seine Formel ist $C_{14}H_{12}O_7$.

6. Sequoiatannoid.

Besonderes Interesse erregt von den Coniferen die Sequoia gigantea Porr., die in der mittleren und südlichen Sierra Nevada von Californien einheimisch ist. In ihr fand G. Heyl [1] ein Tannoid.

Zu seiner Darstellung verwendet er die Zapfen, aus denen er zunächst ein Rohtannoid gewann. Dieses wurde in Wasser gelöst, filtriert und die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne gebracht. Auf diese Weise erhielt er 80—85 % Tannoid.

Dieses ließ sich leicht zu einem hellrötlichbraunen, luftbeständigen Pulver zerreiben, das sich als löslich in Wasser erwies. Die wässerige Lösung war anfangs klar, wird dann aber trübe und rot. Dies kann durch Zusatz von etwas Alkali verhindert werden. In Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol war es klar löslich, in Isobutylalkohol dagegen nur wenig, in Amylalkohol war es unlöslich. Essigäther und Aceton lösen nur wenig, während Glykol und Glyzerin das Tannoid bei gelindem Erwärmen zu einer tiefroten Flüssigkeit lösen. In Äther, Chloroform, Petroleumäther, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich.

Aus der alkoholischen Lösung wird das Tannoid durch Äther und Benzol wieder gefällt. In der verdünnten wässerigen Lösung erzeugen Ferri- und Ferrosulfat braunschwarze Fällungen, die auf Zusatz von etwas Natriumbikarbonatlösung violett werden. Eisenalaun erzeugt violette Färbung und Bromwasser einen hellgelben Niederschlag. Fällungen werden hervorgerufen durch Barytwasser, Kalkwasser, Kaliumdichromat, Magnesiumchlorid, Chlornatrium, Rhodankalium, Ferro-Ferricyankalium, Zinnchlorür, basisches und neutrales Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Mercuronitrat, Kupfersulfat, Leim, Eiweiß und Alkaloide.

Ammoniak, kohlensaure und ätzende Alkalien lösen es leicht mit dunkelbraunroter Farbe. Mineralsäuren rufen Fällung hervor, und metallisches Natrium in die alkoholische Lösung gebracht bewirkt starke graublaue Färbung.

In der Hitze erleidet das Tannoid Zersetzung. Es wird teilweise Pyrogallol gebildet.

Wird das Sequoiatannoid mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt es in Gallussäure und in einen rechtsdrehenden Zucker. Beim Kochen scheidet sich eine braune flockige Masse ab, die getrocknet amorph ist und in Wasser, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol nicht, in Alkohol, Aceton, Glyzerin, Ammoniak, kohlensauren und ätzenden Alkalien löslich ist.

7. Rheumtannoid.

Das Rheumtannoid wird von Kubly[1] beschrieben und ist in Rheum officinale L. enthalten. Es ist amorph, von brauner Farbe, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Durch Ferrichlorid wird es grün gefällt. Ebenso wird es durch Leim und Eiweiß, aber nicht durch Brechweinstein gefällt. Eingehend befaßte sich Gilson[2] mit dem Tannoid des Rhabarbers. Er fand, daß im Rhabarber Gallus- und Zimtsäure vorhanden sind, und zwar erstere teils in freiem Zustand, löslich in Wasser und teils in einer in Wasser unlöslichen gebundenen Form. Zur weiteren Untersuchung, die ihm Glucogallin. Tetrarin und Catechin lieferte, wurde mit Aceton ein Extrakt hergestellt.

Dieses Extrakt wird mit Äther gefällt.

Niederschlag I.	Lösung II.
Hauptsächlich von Glykosiden gebildet.	Äther abdestilliert und mit Benzin gefällt.

Niederschlag III.	Lösung IV.
mit Aceton behandelt	Aceton und größter Teil des Benzins abdestilliert.
unlöslicher Rückstand Glucogallin.	Niederschlag VI.

Lösung V.	Lösung VII.
mit warmem Wasser behandelt.	

Niederschlag VIII.	Lösung IX.
in Aceton gelöst und durch Äther gefällt.	Catechin.
Niederschlag X.	Lösung XI.
	Äther abdestilliert, Rückstand in Aceton auflösen, Lösung mehrmals mit Benzin fällen.
	Tetrarin Lösung XII.

1. Glucogallin stellt kleine monokline Kristalle dar, die in Wasser, 80prozentigem Alkohol und Methylalkohol löslich sind. Sehr wenig löslich sind sie in absolutem Alkohol, Aceton und Essigäther. Unlöslich ist es in Chloroform, Benzin und Petroläther. Sehr leicht lösen sie sich auch in kaustischen Alkalien. Ferrisalze erzeugen blauschwarze Färbung, die wässerige Lösung wird durch basisches und neutrales Bleiacetat gefällt, ebenso durch Brechweinstein, aber nicht durch Leim und Eiweiß.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt dieser Körper in Gallussäure und d-Glykose.

2. Das Catechin stellt feine, weiße kristallinische Nadeln dar, die bei 167° C durchsichtig werden und bei 175° C Zersetzung erleiden. Es ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aceton, wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, unlöslich in Benzin. Ferrisalze färben seine Lösung grün. Wird es an der Luft getrocknet, so geht es in sein Anhydrid über.

3. Das Tetrarin repräsentiert sich in triklinischen kleinen Kristallen, die leicht in Aceton, Methylalkohol und 80prozentigem Alkohol löslich sind. Weniger löslich sind sie in absolutem Alkohol und Essigäther, unlöslich in

Wasser, Äther, Chloroform, Benzin und Petroleumäther. Leicht lösen sie sich in alkalischen Flüssigkeiten und Ammoniak.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt das Tetrarin in Gallussäure, Zimtsäure, d-Glykose und Rheosmin. Letzteres stellt rhombische, ziemlich dicke Nadeln dar, die in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und Äther leicht löslich sind. Unlöslich sind sie in Petroläther.

Derselbe Autor beschreibt noch einen Stoff im Rhabarber, das Ponticin[4], „qui trouvera probablement sa place parmi les glucotannoides". Dies erhielt er in relativ großen, weißen Kristallnadeln, die löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Aceton sind. Unlöslich sind sie in Äther, Chloroform, Benzin und Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sie schön rot, Salpetersäure braunrot und konzentrierte Salpetersäure braun. Kocht man sie einige Zeit mit Salzsäure, so entsteht beim Erkalten eine schöne Rosafarbe. Unter Einwirkung der Hitze bräunt es sich und zerfällt bei 231° C.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht d-Glykose und Pontigenin, leicht gebräunte Kristalle, die kaum in kaltem Wasser löslich sind. Sehr leicht löslich sind sie in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Äther, Essigäther und Eisessig, unlöslich in Benzin und Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure färbt Pontigenin orangerot, konzentrierte Salzsäure blaßrosa und konzentrierte Salpetersäure braun. Die Methylalkohollösung färbt sich durch Ferrichlorid grün und durch Calciumhypochlorit orangegelb. Es schmilzt bei 187,5° C, und seine Formel soll $C_{15}H_{14}O_4$ sein.

I. Glucogallin.

I.	Löslichkeit in: Wasser	löslich.
	80 % Alkohol	„
	Methylalkohol	„
	absolutem Alkohol	wenig löslich.
	Aceton	„ „
	Essigäther	„ „
	Chloroform	unlöslich.
	Benzin	„
	Petroläther	„
II.	Ferrisalze	blauschwarze Färbung.
III.	Leim	—
IV.	Eiweiß	—
V.	Brechweinstein	Fällung.
VI.	basisches Bleiacetat	„
VII.	neutrales Bleiacetat	„
VIII.	Schwefelsäure	Kochen: Gallussäure + d-Glykose.

II. Catechin.

I. Löslichkeit in:	Wasser	löslich.
	Aceton	„
	Alkohol	„
	Äther	wenig löslich.
	Benzin	unlöslich.
II. Ferrisalze		Grünfärbung.
III. Trockene Destillation		Brenzkatechin.

III. Tetrarin.

I. Löslichkeit in:	Wasser	unlöslich.
	Aceton	löslich.
	Methylalkohol . .	„
	80 % Alkohol . .	„
	absolutem Alkohol	„
	Äther	unlöslich.
	Chloroform . . .	„
	Benzin	„
	Petroläther . . .	„
	Alkal. Flüssigkeiten	löslich.
II. Verdünnte Mineralsäuren . . .		Gallussäure, Zimtsäure, d-Glykose, Rheosmin.

IV. Ponticin.

I. Löslichkeit in:	Wasser	löslich.
	Alkohol	„
	Methylalkohol . .	„
	Aceton	„
	Essigsäure . . .	„
	Äther	unlöslich.
	Chloroform . . .	„
	Benzin	„
	Petroläther . . .	„
II. Kochen mit Mineralsäuren . .		d-Glykose + Pontigenin.

8. Fabianatannoid.

Mit der Analyse von Fabiana imbricata[1] beschäftigte sich eingehend H. Kunz-Krause[2], der in dieser Pflanze das Fabianaglykotannoid auffand.

Er befreite die Blätter der Pflanze durch Extraktion von ihrem Gehalt an Fabianaresen, Fett, Wachs und Chrysatropasäure. Dann wurden sie dreimal mit Wasser ausgekocht und die Auszüge im Wasserbade zum Extrakt eingedampft. Nachdem dann die Auszüge durch Alkohol von den

in ihnen enthaltenen Pektinsubstanzen befreit und filtriert worden waren, erhielt er ein goldgelbes Filtrat. Dieses wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der extraktförmige Rückstand von neuem mit Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet sich ein hellgelber, zunächst noch etwas klebender Niederschlag aus, der beim Stehen unter absolutem Alkohol fest wird und so das Fabianatannoid liefert.

Verrieben stellt es eine hellgelbe, pulvrigkörnige Masse dar, die sehr hygroskopisch und in Wasser wie in verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Äther unlöslich ist. Die wässerige Lösung ist von schwach saurer Reaktion.

In der konzentrierten wässerigen Lösung erzeugt Silbernitrat einen flokkigen, in der Kälte gelblichweißen Niederschlag, der in Wasser und im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist, während beim Erwärmen nach kurzer Zeit in verdünnten wie konzentrierten Lösungen Reduktion unter Spiegelbildung eintritt.

Eisenchlorid erzeugt in verdünnten wässerigen Lösungen russischgrüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat blutrot wird. Setzt man der wässerigen Lösung Kali- oder Natronlauge zu, so entsteht eine intensive Goldfärbung. Dasselbe geschieht auch durch Ammoniak. Diese Farbe ist aber — im Gegensatz zur Kaffee- oder Mategerbsäure — an der Luft beständig, wird also nicht grün oder braun gefärbt. Im übrigen reagiert die wässerige Lösung stark sauer und bildet mit neutralem wie ammoniakalischem Bleiacetat gelbe Niederschläge. Dasselbe geschieht durch Baryumhydroxyd. Diese Niederschläge sind amorph und schön hochgelb gefärbt, unlöslich in kaltem und warmem Wasser, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Metallisches Natrium erzeugt in der alkoholischen Lösung des Tannoids einen amorphen, gelben, äußerst hygroskopischen Niederschlag.[3]

Liebermanns Reagenz bildet einen amorphen, hellbraungelben Niederschlag, und nach einigen Tagen enthält die Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Blausäure.[4]

Benzoylchlorid erzeugt in der Lösung des Tannoids in zehnprozentiger Natronlauge einen gelblich weißen Niederschlag eines Benzoylderivates.

Wird das über Schwefelsäure getrocknete, feingepulverte Tannoid im Schmelzpunktrohr erwärmt, so sintert es bei 80° zusammen, bläht sich bei 100—110° auf, um bei 180—200° das Mehrfache seines ursprünglichen Volumens einzunehmen.

Ist es auf 100—110° erhitzt worden, so unterscheidet es sich von dem nichterhitzten Tannoid durch seine Reaktion mit Ferrichlorid, die durch dieses gebildete Gelbfärbung bleibt an der Luft unverändert, während die des nicht erhitzten Tannoids in diesem Falle in grün, grünbraun und schließlich in braun übergeht.

Wird die wässerige Lösung mit Kalilauge versetzt und destilliert, so erhält man ein Destillat, das beim Erwärmen mit Kalilauge und Jod-Jodkalium eine reichliche Menge Jodoform abscheidet, ein Resultat, das man auch erhält, wenn man das Tannoid im Schwefelsäurebad auf 165° erhitzt und durch einen trockenen Luftstrom die Reaktionsprodukte in eine alkalische Lösung von Jod-Jodkalium überführt.

Mit Bromwasser gibt die wässerige Lösung des Fabianaglykotannoids einen hellorangegelben Niederschlag. Aus dem Filtrat des Bromniederschlages gewann der Autor einen Zucker, der als ein kristallisationsunfähiger, Fehlingsche Lösung bei gelindem Erwärmen kräftig reduzierender Syrup erhalten wurde. Als weiteres voraussichtliches Spaltungsprodukt des Tannoids fand der Autor 4-Oxy-, 5-Methoxycumarol (Chrysatropasäure).

Das Verhalten des Fabianaglykotannoids ist also sehr übereinstimmend mit dem der Kaffee- s. Mategerbsäure, und sein Chemismus ist folgender:

I.	Löslichkeit in: 1. Wasser	löslich.
	2. verd. Alkohol .	„
	3. abs. Alkohol . .	schwerlöslich.
	4. Äther	unlöslich.
II.	Ferrichlorid	Grünfärbung.
III.	Silbernitrat	gelblich-weißer Niederschlag.
IV.	Kalilauge	in wässeriger Lösung Goldgelbfärbung.
V.	Natronlauge	
VI.	Ammoniak	
VII.	Neutr. Bleiacetat	gelber Niederschlag.
VIII.	Ammoniak. Bleiacetat	
IX.	Baryumhydroxyd	
X.	Met. Natrium.	„ „
XI.	Liebermanns Reagenz	hellbraungelber Niederschlag.
XII.	Bromwasser	helloranggelber Niederschlag.
XIII.	Fehling	Reduktion.

9. Galläpfeltannoid.

Galläpfelgerbsäure[1], auch kurz als Tannin — Acidum tannicum — bezeichnet, wurde zuerst von Deyeux 1793 und 1795 von Seguin dargestellt (H. Kunz-Krause), und zwar aus den Galläpfeln von Quercus infectoria und Rhus semialata, doch kommt sie nach Geiger auch im Holze, der Wurzel, den Blättern und vorzüglich der Rinde aller Quercusarten vor, besonders rein jedoch in den Galläpfeln.

Reines Gallustannoid ist fast farblos und stellt eine am Licht leicht sich gelb färbende, glänzende, leicht zerreibliche, amorphe, hygroskopische Masse dar, die stark zusammenziehenden, aber nicht bitteren Geschmack, deutlich

sauere Reaktion und Rechtsdrehung zeigt. Es ist in Wasser leicht zu einer schäumenden Flüssigkeit löslich. Diese rötet die blauen Pflanzenfarbstoffe und zersetzt die kohlensauren Alkalien unter lebhaftem Aufbrausen. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Salmiak, Kochsalz und andere Salze, sowie konzentrierte Mineralsäuren gefällt, und zwar entsteht nach Geiger mit Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Borsäure ein dicker, breiartiger Niederschlag.

Übergießt man es mit wasserhaltigem Äther, so entstehen zwei Schichten. Die untere enthält Tannoid und Wasser des Äthers, sowie sehr wenig Äther, die obere dagegen Äther und wenig Tannoid. Schüttelt man sie mit Äther und nicht zu viel Wasser, so entstehen drei Schichten, nämlich eine wasserhaltige, syrupartige Schicht mit Tannoid und wenig Äther, eine Schicht von Wasser, die Tannoid und Äther enthält, und eine Ätherschicht, die Wasser und Tannoid aufgenommen hat. Die meisten Metallsalze[2] werden gefällt, und zwar: Goldauflösung gibt metallisches Gold, Zinkchlorid isabellgelbe, Bleiacetat gelblich-weiße, salzsaures und salpetersaures Kupfer braungelbe, Mercuronitrat hellgelbe und Silbernitrat rötlichbraune Fällung. Ton- und Talkerde erzeugen neutrale, unauflösliche Verbindungen. Eisen[3] und Kupferoxydsalze, sowie Quecksilber und Silbersalze werden reduziert. Gallustannoid treibt aus den Carbonaten Kohlensäure aus und bildet mit Kalium, Natrium, Ammoniak, Eisenoxydul und Eisenoxyd lösliche Salze, mit Antimon, Barium, Blei, Cadmium, Zink und Zinn in Wasser unlösliche Verbindungen von amorphem Charakter. Es ist löslich in 6 Teilen Wasser, 0,6 Teilen Weingeist, 6 Teilen Glyzerin, unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Ölen, reinem Äther.

Seine Darstellung ist verschieden, je nachdem türkische oder asiatische Galläpfel verwendet werden, und zwar empfiehlt Flückiger[4] im ersten Fall folgende Methode:

8 Teile gepulverte Galläpfel werden zweimal nacheinander mit einer Mischung von je 12 Teilen Äther und 3 Teilen 90—91prozentigem Alkohol und Weingeist unter öfterem Schütteln macerierend ausgezogen. Die Auszüge werden vereinigt und mit einem Drittel ihres Volumens Wasser geschüttelt. Die in der Ruhe hierauf abgeschiedene Ätherschicht wird abgenommen und noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Dann folgt Filtrieren und Trocknen im Wasserbad.

Bei chinesischen Galläpfeln[5] verfährt man wie folgt: 100 Teile der Galläpfel werden zweimal digeriert, und zwar einmal mit 100 Teilen Äther und 25 Teilen Weingeist und dann mit etwa der Hälfte von beiden 2—3 Tage lang. Hierauf wird koliert, der Rückstand scharf ausgepreßt und die vereinigten Auszüge filtriert unter Zusatz von 15—20 Teilen Wasser. Der Ätherweingeist wird im Wasserbade abdestilliert und die rückständige Flüssigkeit im Wasser-

bad getrocknet. Die gebliebene Masse wird in der $1^1/_2$fachen Menge wieder gelöst und die Lösung 1—2 Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers auf 60° erwärmt. Nach dem Erkalten wird filtriert und auf dem Wasserbad getrocknet.

Das Gallustannoid erleidet bei Behandlung mit verschiedenen chemischen Stoffen tiefgehende Zersetzungen, die zu der Annahme führen, daß es kein einheitlicher Körper ist.

Von solchen Umwandlungen seien hier folgende angeführt:[6]

Wirkt Luft oder Sauerstoff auf Tannin ein, so tritt Zersetzung unter Absorption von Sauerstoff ein und Bildung von Gallussäure, Kohlensäure, auch Oxalsäure und eines Kupferoxyd in alkalischen Lösungen reduzierenden Körpers.

In höherer Temperatur zersetzt es sich in Wasser, Pyrogallol und Kohlensäure. Bei raschem Erhitzen auf 200° C tritt auch Bildung von Melangallussäure ein.

Im Organismus wandelt es sich ebenfalls in Gallussäure und auch Pyrogallol um. Ebenso bilden Alkalien als Zersetzungsprodukt Gallussäure und bei Luftzutritt außerdem Tannomelansäure.

Kalilauge liefert Rotgerbsäure oder Tannoxylsäure und Barythydrat Gallussäure und glucinsaures Baryum.

Schwefligsaures Ammonium gibt aus 100 Teilen Tannin 75—94 Teile Gallussäure neben einem zuckerähnlichen Körper und zwei Amide der Gallussäure.

Kaliumpermanganat, Chlor, Brom, Bromsalze, Jodsalze, Chromsalze, Manganhyperoxd veranlassen unter Kohlensäurebildung tiefgehende Zersetzung, und Arsensäure bildet Ellagsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt rasch Rufigallussäure nach Schiff, nach Löwe ein amorphes Produkt.

Salpetersäure bildet Oxalsäure und Schwefelsäure in der Wärme Gallussäure und einen rechtsdrehenden Zucker.

Enzyme erzeugen in wässeriger Lösung Kohlensäure, Gallussäure und wenig Ellagsäure.

Das Auftreten von Zucker unter den Zersetzungsprodukten des Tannins gab Anlaß, es für ein Glykosid zu halten. Es zeigte sich aber, daß der Zuckergehalt ein in den weitesten Grenzen schwankender und nur darauf zurückzuführen war, daß man zu den Untersuchungen unreines Tannin verwendet hatte. Aus dieser Anschauung heraus wurde von Strecker[7] die Glykosidformel des Tannins: $C_{27}H_{22}O_{17}$ gebildet, die durch Mulder durch $C_{14}H_{10}O_9$ ersetzt wurde in anbetracht der Beziehungen des Tannins zu der Gallussäure, die aus den oben angeführten Zersetzungen deutlich hervorgehen. So wurde mit der Auffassung des Tannins als Glykosid gebrochen,

und man kam zu der Ansicht, daß, „wenn Tannin kein Glykosid ist, es leicht eine Digallussäure sein könnte“. Dies gab Schiff Anlaß[9], das Tannin auf synthetischem Wege aus Gallussäure darzustellen, und er erhielt einen Körper von der Formel $C_{14}H_{10}O_9$, die der Bruttoformel von Mulder entsprach und die wesentlichsten Eigenschaften des Tannins besaß mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der niedriger als der des Tannins war.

Dieses Resultat gab Anlaß, den gefundenen Körper mit Tannin identisch zu erklären, und da er scheinbar aus zwei Molekülen Gallussäure entstanden war, das Tannin selbst als identisch mit Digallussäure zu erklären, die durch Kupplung einer Karboxylgruppe des einen mit einer Hydroxylgruppe des zweiten Gallussäuremoleküls entstanden sein sollte.

Diese Auffassung wurde jedoch unhaltbar[10], da das vom Zucker befreite Tannin eine starke Rechtsdrehung besaß. Kunz-Krause führte dann den Nachweis mittels Kapillaranalyse, daß das Tannin in der Hauptsache aus zwei ihrem Wesen nach verschiedenen Bestandteilen besteht, und er faßt den gegenwärtigen Stand der Tanninfrage in folgende Sätze zusammen:

„Beim Behandeln von Gallussäure mit Phosphoroxychlorid bezw. Arsensäure wird wohl ein erstes Anhydrid — eine Digallussäure — erhalten, deren Entstehung und Konstitution in der von Schiff aufgestellten Formel zum Ausdruck kommt. Die synthetisch gewonnene Verbindung steht jedoch in keinerlei Beziehung zu dem naturellen Tannin, da beide Körper sowohl in ihrem physikalischen wie chemischen Verhalten, wie auch nach ihrer Molekulargröße durchaus verschiedene chemische Individuen sind. Die bisherige Bezeichnung des Tannins als Digallussäure, bezw. α-Digallussäure (zum Unterschied von einer von Böttinger in ähnlicher Weise gewonnenen β-Digallussäure) ist daher aus der Literatur zu streichen. Damit hat auch die Schiffsche Tanninformel, weil nicht den Tatsachen entsprechend, nur noch ein historisches Interesse.“

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	löslich.
	2. Weingeist	„
	3. Glyzerin	„
	4. Chloroform	unlöslich.
	5. Benzol	„
	6. reinem Äther	löslich.
	7. ätherischem Öle	unlöslich.
II. Mineralsäuren		dicker breiartiger Niederschlag.
III. Zinksalze		isabellgelbe Fällung.
IV. Bleiacetat		gelblichweiße „
V. Kupfernitrat		braungelbe „
VI. Mercuronitrat		hellgelbe „
VII. Silbernitrat		rötlichbraune „

VIII. Cuprisalze	Reduktion.
IX. Ferrisalze	
X. Silbersalze	
XI. Kalilauge	Tannoxylsäure.
XII. Chlor	tiefgehende Zersetzung.
XIII. Brom	
XIV. Bromsalze	
XV. Chromsalze	
XVI. Zinnchlorür	weiße Fällung.
XVII. Ferrichlorid	schwarze Fällung.
XVIII. Eiweiß	weiße „
XIX. Brechweinstein	„ „
XX. Alkaloide	„ „
XXI. Leim	„ „

10. Hamamelistannoid (Hamamelitannin).

Mit dem in Hamamelis virginica L. enthaltenen Tannoid beschäftigte sich im pharmakologischen Institut der Universität Leipzig auf Veranlassung von R. Böhm eingehend Grüttner[1]. Seine Versuche zeigten gewisse Analogien zwischen dem Hamamelisrindentannoid und dem Gallustannoid, obgleich beide nicht identisch sind.

Das Tannoid wurde aus der entfetteten Rinde durch zweitägiges Behandeln derselben mit Ätheralkohol erhalten. Das Extraktionsmittel wurde dann entfernt und das restierende sirupöse Extrakt in Ätheralkohol gelöst und mit $^1/_3$ Volumen H_2O unterschichtet. Nach einigem Stehen konnte die wässerige Tannoidlösung abgetrennt und durch vorsichtiges Eindampfen von dem Wasser bis zu gewissem Grade befreit werden. Die ätherisch-alkoholische Flüssigkeit erstarrte nach dem freiwilligen Eindunsten des Lösungsmittels völlig zu einem Brei bräunlich gefärbter, kugeliger Kristallaggregate, der sich oberflächlich mit einer braunen Haut bedeckt hatte. Dieses Extrakt wurde nach seiner Reinigung für die Untersuchung des Tannoids verwendet.

Neben präformierter Gallussäure fand sich in dem Extrakt ein in Äther lösliches Tannoid, „amorphes Hamamelitannin und ein durch Äther fällbarer Glykosidgerbstoff."

Dieses Glykotannoid bildet zerrieben ein rotbraunes Pulver, das in heißem Wasser klar löslich war. Beim Erkalten trübte sich jedoch diese Lösung. Alkohol löste ziemlich leicht. Die wässerige Lösung besaß einen stark adstringierenden und bitteren Geschmack. Kochsalz fällte aus derselben hellbraune Flocken. Ferrichlorid gab in geringer Menge zugesetzt eine im durchscheinenden Licht schwarzbraune, im auffallenden bläulichschwarze Färbung, in größerer Menge eine flockige, bläulichschwarzgraue Fällung.

Barytwasser verursacht einen grünen Niederschlag, während Bleiacetat, Leim, Alkaloidsalze rötliche Fällungen hervorriefen. Die Spaltung des Glykotannoids mit zweiprozentiger Schwefelsäure gab Gallussäure und Zucker. Es dürfte also als Abkömmling der Gallussäure aufzufassen sein. Der als Spaltungsprodukt aufgefundene Zucker spricht für seine Glykosidnatur.

Das amorphe Hamamelitannin bildet ein hellgelbes Pulver, das leicht Wasser anzog, das sich in diesem, Alkohol, Ätheralkohol, Essigäther und wasserhaltigem Äther, nicht in Benzol, Chloroform, Petroläther löst. Eine wässerige Lösung wurde durch Kochsalz bis auf eine geringe Trübung nicht gefällt. Der Geschmack war wenig bitter. Eisenoxydhaltiges Eisenoxydulsalz gab intensivblaue Färbung resp. schwarzblaue Fällung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat in Violettrot übergeht. Silbersalze werden reduziert, alkalische Kupferlösung bei geringem Erwärmen. Ammoniak und Alkalihydroxyd riefen in den wässerigen Lösungen bei Berührung mit der Luft eine gelbe, bald ins Rotbraune übergehende Färbung hervor, Barytwasser einen blaugrünen Niederschlag, Kalkwasser einen blauen. Eine einprozentige Lösung gab, mit Kaliumdichromat und Kalkwasser versetzt, einen blauen, im durchscheinenden Lichte blaugrünen Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Kalkwasser in Blaugrün überging. Bleiacetat, Leim, Eiweiß und Alkaloide riefen mehr oder minder starke, kaum gefärbte Niederschläge hervor.

Der Schmelzpunkt war kein scharfer. Zwischen 110° und 115° trat Schmelzen unter lebhaftem Schäumen ein. Bei weiterem Erhitzen bis 200° allmählich dunkelbraune Färbung.

Zur Spaltung des amorphen Hamamelitannins wurden 10,0 g des durch Ätherextraktion aus der Rinde gewonnenen Tannoids mit 4,0 g konz. Schwefelsäure und 80,0 g H_2O am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch nahm eine dunkelrote Farbe an, und es machte sich die Ausscheidung harzartiger, dunkelbrauner Massen bemerkbar. Der Schwefelsäureüberschuß der abfiltrierten Flüssigkeit wurde durch Eintragen von Baryumcarbonat neutralisiert und das etwas eingeengte Filtrat mit Äther solange ausgeschüttelt, als dieser etwas aufnahm. Aus der wässerigen Lösung wurden durch fraktionnierte Bleiacetatfällung, Kochen mit Tierkohle und heißem Filtrieren die färbenden Zersetzungsprodukte beseitigt und aus der Lösung kristallisierten feine, weiße, seidenglänzende Nadeln aus, die nach ihren Reaktionen als Gallussäure anzusprechen sind.

Die Spaltung mit Salzsäure bestätigte den obigen Befund, der durch die Spaltung mit Schimmelpilzen noch erhärtet wurde.

Des weiteren fand Grüttner kristallisiertes Hamamelistannoid. Das durch Petroläther entfettete Material wurde im Percolator ausgezogen, das hieraus erhaltene Extrakt sodann in wenig Alkohol wieder gelöst und nun mit Äther versetzt, bis nichts mehr fiel. Nach dem Absetzen wurde die

ätherische Lösung vom Bodensatz getrennt und der Äther abdestilliert. Der Rückstand gab, mit heißem Wasser aufgenommen, durch Behandeln mit Tonerde und Tierkohle und durch häufiges Umkristallisieren aus verdünnter wässeriger Lösung das kristallisierte Hamamelistannoid, das durch Auswaschen mit Äther von der ihm anhaftenden Gallussäure befreit wurde.

Das Hamamelitannin kristallisiert in Form feiner, meist zu Kugeln vereinigter farbloser Nadeln.

Beim Erkalten heiß bereiteter, konzentrierter Lösungen tritt meist plötzlich Trübung und dann allmählich Trennung in zwei Schichten ein. Die untere sirupöse Schicht erstarrt dann allmählich zu einer harten kristallinischen Masse, die aus Sphärokristallen besteht. Beim Eindampfen wässeriger oder alkoholischer Lösungen verbleibt immer nur ein amorpher lackähnlicher Rückstand. Lufttrocken schmilzt es bei 115—117° C unter lebhaftem Sieden zu farbloser Flüssigkeit. Gegen 130° wird die Masse wieder fest, um sich bei 198° zu bräunen und bei 220° zu schmelzen. Das bei 100° C getrocknete Tannoid dagegen sintert über 140° allmählich zusammen und bildet bei 190—191° einen zähen Tropfen, der bei 198° die erste Gasentwicklung zeigt und bei 203° C schließlich völlig schmilzt. Es ist löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig, Essigäther. Aus diesen Lösungsmitteln läßt es sich nicht wieder kristallinisch erhalten, sondern nur als amorpher gelblicher Lack. In Chloroform, Benzol und Petroläther ist es unlöslich. Blaues Lackmuspapier erleidet eine kaum erkennbare Rötung. Silbernitrat bedingt in der Kälte Braunfärbung, beim Erhitzen Reduktion. Eiweiß gibt starke weiße Trübung und Leim einen weißen Niederschlag, der sich in der Hitze löst. Ammoniak erzeugt rotbraune Färbung, die ins Gelbliche übergeht. Natronlauge mit Bleiacetat gab zunächst dunkelbraune Färbung und dann hellrosa Fällung. Bleiacetat ruft einen weißen Niederschlag hervor. Cyankalium gibt keine Reaktion. Beim Schütteln zeigt sich nur ein roter Schein in der Lösung. Barytwasser gibt einen schmutzig grünen Niederschlag, der nach zweitägigem Stehen gelb, beim Schütteln wieder grün wird. Kalkwasser erzeugt blaugrünen Niederschlag, Chinin- und Cinchoninsulfat weiße Fällung. Setzt man der Lösung in der Wärme Ammonvanadat zu und gibt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine schwarzblaue Färbung, die dann grasgrün wird.

Wird der Hamamelitanninlösung Natriumcarbonatlösung zugesetzt, so entsteht Braunfärbung.

Bei gelindem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit etwas gelblicher Farbe, die bei 60° in ein prächtiges Blaugrün übergeht, um bei stärkerem Erhitzen schwarz zu werden. Wird die blaugrüne Lösung mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, so hinterläßt der Äther

nach dem Verdunsten eine Menge feiner weißer Nadeln, die sich als Gallussäure nachweisen lassen.

Alkoholische und wässerige Lösungen des Hamamelitannins sind optisch aktiv, sie drehen die Polarisationsebene nach rechts (a) D = + 35,43°.

Die Spaltung des Hamamelitannins ließ Gallussäure feststellen. Zucker war nicht nachweisbar. Demnach ist das Hamamelitannin kein Glykosid, sondern ein Gallussäurederivat.

„Das Hamamelitannin ist also eine kristallisierbare Gerbsäure von der Formel $C_{14}H_{14}O_9 + 5H_2O$ bez. $2\frac{1}{2}H_2O$, die unter gewissen Versuchsbedingungen nur als amorphes Hamamelitannin gewonnen werden kann. Das Hamamelitannin besitzt 5 Hydroxylgruppen sowie eine Karboxylgruppe. Alle Wasserstoffatome seiner Hydroxylgruppen lassen sich nach der Baumannschen Benzoylierungsmethode durch Benzoylgruppen substituieren, wobei das Benzoylprodukt die Gesamtkonstitution des Gerbsäuremoleküls bewahrt."

11. Euphrasiatannoid.

Aus Euphrasia officinalis L. hat Enz[1] durch Fällen des kalten wässerigen Auszuges der frischen Pflanze mit Bleizucker, Lösen des ausgewaschenen Niederschlages in Essigsäure und Neutralisation der filtrierten Lösung mit Ammoniak als zeisiggrünen Niederschlag das Bleisalz des Euphrasiatannoides dargestellt.

In neuerer Zeit beschäftigte sich Koch[2] mit der Familie der Scrophulariaceen, und zwar untersuchte er die früher medizinisch verwendete Scrophularia nodosa. Das gefundene Tannoid stellte zerrieben ein braunes Pulver dar, das sehr hygroskopisch ist und sich beim Stehen an der Luft zersetzt. Sein Geschmack ist bitter und kratzend. Die wässerige Lösung reagiert sauer und Leim- und Eiweißlösungen werden nicht gefällt. Mit Ferrichlorid entsteht in verdünnten Lösungen russisch-grüne Färbung, in konzentrierter ein dunkler Niederschlag. Das Filtrat davon gibt mit Ferricyankalium eine starke Eisenoxydulreaktion. Bleiacetat erzeugt amorphe, hochgelbe, in verdünnten Säuren lösliche Niederschläge. Quecksilberchlorid in salzsaurer Lösung wird nicht reduziert. Setzt man der wässerigen Lösung Alkali zu, so entsteht eine Dunkelfärbung. Kupfersulfat erzeugt gelblich-grünen, neutrales Kupferacetat graugrünen Niederschlag. Fehling wird beim Erwärmen reduziert und Kaliumdichromat erzeugt dunkelbraune Färbung. Silbernitrat bedingt in konzentrierten Lösungen einen gelblichen Niederschlag, während es beim Erwärmen unter Spiegelbildung reduziert wird. Ammonikalische Silberlösung wird dagegen schon in der Kälte reduziert.

Durch Spaltung des Tannoides erhielt Koch einen Zucker, wahrschein lich Dextrose, und Kaffeesäure (Dioxyzimtsäure). Konzentrierte Salpeter

säure löst die letztere unter Entwicklung von salpetriger Säure zu einer klaren, rotgelbgefärbten Flüssigkeit. Silbernitrat wird beim Erwärmen reduziert, während Fehling negativ ist. Ferrichlorid erzeugt grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumkarbonat violett wird. Natronlauge bewirkt eine grüngelbe Färbung der Flüssigkeit.

Die oben angeführten Eigenschaften des Tannoides sind aber die des Kaffeetannoides, das durch Spaltung in Kaffeesäure und Zucker zerfällt.

Bei der Spaltung mit Salzsäure entstand eine gelbe ölige Flüssigkeit, die bei freiwilliger Verdunstung zu haufenförmig zu Büscheln vereinigten Kristallnadeln erstarrte, deren wässerige Lösung mit Ferrichlorid eine grüne Färbung ergab. Mit Schwefelsäure verrieben, zeigt sich karminrote Färbung. Bei Einwirkung von salpetriger Säure entstand neben Oxalsäure viel Blausäure (Reaktion nach Kunz-Krause auf ungesättigte Verbindungen. Vergl. S. 70).

Außerdem wurde noch Zimtsäure nachgewiesen, die sich auch in dem Harz der Scrophularia findet, was für eine nahe Verwandtschaft der Harze und Tannoide spricht.

12. Kaffee- (Mate-) Tannoid.

Kaffee- oder Matetannoid kommt in den Samen und Blättern des Kaffeebaumes, Coffea arabica L., und in den Blättern von Ilex paraguayensis vor.[1] Ferner soll es in Scrophularia nodosa und den Samen von Strychnos nux vomica vorhanden sein.

Zur Darstellung wird die wässerige Abkochung der Kaffeebohnen einer fraktionierten Fällung mit Bleizucker unterworfen. Die letzten Niederschläge werden gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Hierauf wird filtriert und das blaßgelbe Filtrat im Wasserbad zur Trockne gebracht.

Das Kaffeetannoid ist eine spröde gelblich-weiße, gummiartige Masse, die leicht löslich in Wasser und Alkohol ist und schwachsauren adstringierenden Geschmack besitzt. Seine Lösungen färben sich mit Ferrichlorid dunkelgrün. In wässerigen Alkalien, alkalischen Erden und wässerigem Ammoniak löst es sich mit rotgelber oder gelber Farbe. An der Luft färben sich diese Lösungen unter Zersetzung rasch grün.

Das Destillat der trockenen Destillation besteht vorwiegend aus Brenzkatechin. Konzentrierte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen mit blutroter Farbe. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bildet sich durch Oxydation Viridinsäure. Diese kann leichter gewonnen werden, wenn Luft auf alkalische Lösungen des Kaffeetannoides einwirkt. Die Kalischmelze liefert hauptsächlich Protocatechusäure. Nach dem Kochen mit 5 Teilen Kalilauge vom spezif. Gewicht 1,25 erstarrt die Flüssigkeit beim

Übersättigen mit Schwefelsäure zu einem Kristallbrei von Kaffeesäure, die beim Erhitzen mit Kalihydrat in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.

Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich Chinon und Ameisensäure.[3]

Silberlösung wird reduziert und mit Kaliumdichromat entsteht ein brauner Niederschlag.[5] Rochleder hat das Kaffeetannoid auch in Ilex paraguayensis gefunden. Czapek[4] hielt sie für ein Glykosid und Arato hielt das Matetannoid und das Kaffeetannoid für zwei verschiedene Tannoide.

Nach den Untersuchungen von Kunz-Krause[7] erscheint es mehr als wahrscheinlich, daß Kaffee- und Matetannoid miteinander identisch sind.

W. Dieck untersuchte die Primula veris, in der er das Primulatannoid feststellte. Es ist äußerst hygroskopisch und reagiert schwach sauer. In seiner wässerigen Lösung erzeugt Ferrichlorid russisch-grüne Färbung, die auf Zusatz von kohlensaurem Natrium in ein deutliches Rot übergeht. Bleiacetat, Kadmiumsulfat, Baryumchlorid erzeugen gelbe, Kupfersulfat und Kupferacetat gelbgrüne Niederschläge, die im Überschuß des Fällungsmittels löslich sind. Silbernitrat erzeugt einen gelblich-weißen Niederschlag, der jedoch durch Reduktion mißfarbig wird. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reduziert. Alkalien rufen eine Dunkelfärbung hervor. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Lösung hochgelb, Salpetersäure dagegen blutrot. Die Lösung in absolutem Alkohol gibt mit metallischem Natrium einen gelben Niederschlag. Leim, Eiweiß und Alkaloide werden nicht gefällt. Infolge dieser Eigenschaften erklärte Dieck das Primulatannoid für identisch mit dem Kaffeetannoid.

Das chemische Verhalten des Kaffeetannoids ist also kurz folgendes:

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	löslich.
	2. Alkohol	„
	3. wässerige Alkalien	gelbe Lösungen, die unter Zersetzung schnell grün werden.
	4. wässer. alkalische Erden	
	5. wäss. Ammoniak	
	6. konzentrierte Schwefelsäure . .	blutrote Lösung.
	7. Äther	wenig löslich.
II. Ferrichlorid		dunkelgrüne Färbung.
III. Kupferacetat		graue Fällung.
IV. Kaliumdichromat		braune Fällung.
V. Silberlösung		Reduktion.
VI. Fehling		„

VII. Kalischmelze . . . . . Protocatechusäure.
VIII. beim Kochen mit Kalilauge . . Kaffeesäure.
IX. beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure . . . . . entstehen Chinon + Ameisensäure.

13. Granattannoid.

Das Granattannoid, das in der Wurzelrinde von Punica granatum L. vorhanden ist, wurde schon oft aus dieser Rinde isoliert. Sein Vorkommen mit Gallussäure wurde schon von Rembold[1] beobachtet. Fridolin hält es für ein Glykosid, und Löwe erklärt es für identisch mit dem Myrobalanen- und Dividivischotentannoid. Seine Darstellung erfolgt dadurch[2], daß die wässerige Abkochung mit Bleizucker fraktioniert ausgefällt wird. Dies liefert zunächst einen schmutzigen gelben Niederschlag und dann einen rein gelben Niederschlag. Von letzterem entsteht auf Zusatz von Bleiessig noch mehr. Dieser Niederschlag wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die derart erhaltene Flüssigkeit wird nochmals der fraktionierten Fällung mit Bleizucker unterworfen, und man erhält so das Bleisalz des Granattannoids, das nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrates das Tannoid selbst liefert. Es ist eine grüngelbliche amorphe Masse von adstringierendem Geschmack.[3] In Wasser ist es leicht löslich, dagegen unlöslich in Alkohol und Äther. Mit Ferrichlorid gibt es einen tiefschwarzen Niederschlag, und Brechweinstein sowie Leimlösung werden gefällt. Fehlingsche Lösung, Silberlösung und alkalische Kupferlösung[4] werden reduziert und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Ellagsäure und Zucker.

Sein Chemismus ist demnach folgender:

I. Löslichkeit in: 1. Wasser . . . löslich.
2. Alkohol . . . unlöslich.
3. Äther . . . „
II. Ferrichlorid . . . . . tiefschwarze Fällung.
III. Brechweinstein . . . . . Fällung.
IV. Leimlösung . . . . . „
V. Silberlösung . . . . . } . . . Reduktion.
VI. Alkalische Kupferlösung . } . . . Reduktion.
VII. Fehlingsche Lösung . . . } . . . Reduktion.
VIII. Verdünnte Schwefelsäure . . . beim Kochen: Ellagsäure + Zucker.

14. Anacahuittannoid.

Das Anacahuittannoid[1] wird aus der wässerigen Abkochung des Anacahuitholzes durch Bleizucker gefällt und kann aus dem Bleiniederschlag

durch Schwefelwasserstoff isoliert und durch Lösen in Essigsäure und Fällen des Filtrates mit Ammoniak gereinigt werden.

In wässeriger Lösung schmeckt es herb und schwachbitter. Ferrichlorid wird schwarz und Leimlösung braun gefällt, während es mit Brechweinstein keine Reaktion zeigt. Mit Alkalien färbt es sich blutrot, Mineralsäuren geben weiße Fällung.

15. Atherospermatannoid.

Das Atherospermatannoid wurde nach Art der Darstellung des Anacahuittannoides aus der als Teesurrogat benutzten Rinde des südaustralischen Atherosperma moschatum gewonnen. Es schmeckt ebenfalls schwachsauer und herbe, grünt Ferrichlorid und wird durch überschüssiges Kalkwasser in Flocken gefällt.

16. Catechutannoid.

Das Catechutannoid wurde zuerst von Nees van Esenbeck[1] aus dem Catechu dargestellt. Neubauer[2] schüttelte zu seiner Darstellung den ätherischen Auszug des Catechu mit Wasser aus. Die wässerige Lösung wird bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand in kochendem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierte die Catechusäure aus, worauf man das Catechutannoid mit Schwefelsäure ausfällen kann. Man erhält es derart als eine rotgelbe, gummiartige, glänzende, rissige, durchsichtige Masse, die man leicht zu einem rötlichen Pulver zerreiben kann. Sein Geschmack ist stark adstringierend. In Wasser, Alkohol und Ätheralkohol ist sie löslich, weniger in Äther.[3] Die wässerige Lösung wird durch Brechweinstein, Leimlösung gefällt und gibt mit Ferrichlorid einen grünlichbraunen Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure lederfarbig wird. Bleiacetat gibt ziegelroten, Kupferacetat flockigen, lederfarbigen Niederschlag. Kupfernitrat wird allmählich reduziert.[4] Aus ihren Lösungen kann es durch Schwefelsäure wieder ausgeschieden werden.[5]

Ein Gemisch von Ferrichlorid mit Natriumacetat bewirkt eine graublaue, Zinkacetat eine gelblich-weiße, Kaliumdichromat eine rotbraune Fällung. Mercurosalze, Gold- und Platinsalze werden reduziert. Ferner fällt es Alkaloide und Leimlösung. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, so erleidet es eine Zersetzung unter Bildung von Mimotannihydroretin.[6] Beim Erhitzen zersetzt es sich ebenfalls, wobei scheinbar Brenzkatechin gebildet wird.

Die Lösung des reinen Tannoides hält sich lange an der Luft. Ist es aber unrein, so tritt bald ein hellgelber, beim Trocknen braunrot werdender Niederschlag von Catechuretinhydrat ein.

Sein chemisches Verhalten gestaltet sich folgendermaßen:

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	löslich
	2. Alkohol	„
	3. Ätheralkohol . . .	„
	4. Essigäther	„
	5. Äther	wenig löslich.
II. Ferrichlorid		grünlich-braune Fällung.
III. Brechweinstein		Fällung.
IV. Leimlösung.		„
V. Alkaloide		„
VI. Bleiacetat		„
VII. Kupferacetat		„
VIII. Zinkacetat		„
IX. Kaliumdichromat		„
X. Silbernitrat . .		
XI. Silbersalze . . .		
XII. Goldsalze . . .	. . . . .	Reduktion.
XIII. Mercurosalze . .		
XIV. Platinsalze . . .		
XV. Verdünnte Schwefelsäure		beim Kochen: Mimotannihydroretin.

17. Cedrelatannoid.

In der Rinde von Cedrela febrifuga wurde von van Esenbeck[1] ein in Wasser unlösliches und ein in Wasser lösliches gummiartiges Tannoid entdeckt. Zu seiner Darstellung wurde die Rinde fein gepulvert und wiederholt mit Äther ausgezogen. Das so erhaltene ätherische Extrakt war von braunroter Farbe. Nach dem Verdunsten des Äthers erhielt van Esenbeck eine glänzende, dunkelbraune Masse, die dem Ratanhiaextrakt ähnlich war, und als Pulver eine dunkelrote Farbe annahm.

Von diesem Pulver löste sich ein Teil in Wasser von 16° zu einer hellen, gelblich-braunen Flüssigkeit, die durch Ferrichlorid dunkelgrün gefärbt wurde und einen schwärzlich grauen Niederschlag erzeugte. Leimlösung bedingte einen reichlichen fleischfarbigen Niederschlag unter Entfärbung der Flüssigkeit, die mit Kalkwasser Rotfärbung gibt.

Trocknete man den in Wasser löslichen Anteil des Pulvers, so erhielt man eine kaffeebraune, stark glänzende Substanz, die in absolutem Äther löslich ist. Ihre verdünnte Lösung gab mit Ferrichlorid eine Flüssigkeit, die zum größten Teile schwarzgrün, zum kleineren Teile grün erschien. Diese oben beschriebene Substanz nannte van Esenbeck zum Unterschied von der folgenden „gummigen Gerbestoff".

Der in Wasser unlösliche Teil des oben genannten Pulvers war getrocknet braunrot, ohne Glanz und in Wasser von 17,5° fast unlöslich. Bei

50° löste sich ein kleiner Teil, der aber beim Erkalten wieder ausgeschieden wurde. Auf Zusatz von einigen Tropfen Weingeist entstand eine klare braunrote Lösung, die sich gegen Leim und Ferrichlorid wie das im Wasser lösliche Tannoid verhielt. In dieser weingeistigen Lösung brachte Bleiacetat auf Zusatz von etwas Essigsäure eine reichliche flockige, bräunliche Fällung hervor. In sehr verdünnter Lösung von Kaliumkarbonat löste sich die Substanz unter Dunkelbraunfärbung. Aus dieser Lösung war sie durch Leim nur zum Teil wieder ausfällbar. In Essigsäure ist diese Substanz ebenfalls löslich und kann aus dieser Lösung durch Leim völlig ausgeschieden werden. Die wässerige Lösung dieses Tannoides wird zum Unterschied von dem ersten mit Ferrichlorid schmutzig grünlich gefärbt und gibt später einen reichlichen flockigen bräunlich-grünlichen Niederschlag. Dieses Tannoid bezeichnete van Esenbeck als „harzigen Gerbestoff".

18. Weintannoide.

Weintannoide existieren verschiedene.[1] Eines wurde aus Vitis vinifera L. und eines aus Vitis hederacea gewonnen. Das erstere wird als Önotannin bezeichnet. Ist auch seine Formel verschieden berechnet, so liefert es doch bei der Hydrolyse mit Kalilauge stets Phloroglucin und Protokatechusäure.

Das in Vitis hederacea gefundene Tannoid wird als Cissotannsäure bezeichnet mit der Formel $C_{26}H_{29}O_{13}$. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in Alkohol. Letztere Lösung wird durch Ferrichlorid grün gefärbt und mit Brechweinstein und Gelatine tritt Fällung ein.

Nach Beilstein[2] ist das Tannoid des Rotweins ein Gemenge von Quercetin, Gallusgerbsäure und einem dritten Körper; zu seiner Darstellung wird der Wein mit Sodalösung genau neutralisiert und mit Ammoniumchlorid gefällt. Dadurch wird der Wein vom Farbstoff befreit. Die farblose Flüssigkeit wird mit frisch gefälltem Kupferacetat digeriert und der Kupferniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das so erhaltene Rotweintannoid stellt farblose kristallinische Häutchen dar, die in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind.

Ferrichlorid gibt einen bouteillengrünen Niederschlag. Leim wird aber nur unvollständig gefällt. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, während Fehlingsche Lösung keine Reaktion gibt. An der Luft verwandelt sich das Rotweintannoid schnell zu einem unlöslichen rosaroten, später braunroten Körper, der vielleicht mit dem Farbstoff des Rotweins identisch ist.

19. Teetannoid.

Die Blätter von Thea sinensis sind sehr oft untersucht worden auf das in ihnen enthaltene Tannoid. Mulder[1] hielt dasselbe für identisch mit dem Eichengallentannoid und Rochleder[2] sieht es für Tannin an. Beil-

stein ist auch der Meinung, daß in den Teeblättern Tannin und Eichentannoid enthalten ist. Kunz-Krause[3] widerlegte die Meinung, daß das Teetannoid mit dem Kaffeetannoid identisch ist, denn die alkoholische Lösung des Kaffeetannoides liefert beim Eintragen von metallischem Natrium zunächst tiefgoldgelbe, bald aber grün sich verfärbende, auf der Bildung von Viridinsäure beruhende Fällung. Der unter denselben Umständen mit dem Teetannoid resultierende Niederschlag behält seine Farbe bei. Demnach ist das Teetannoid — Boheasäure — als ein besonderes Tannoid anzusprechen. Zu seiner Darstellung[4] wird die Teeabkochung mit Weingeist gefällt. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Zusatz von Bleizucker das boheasaure Blei. Dieses wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt und nach Abdampfen im Vakuum erhält man das Teetannoid als amorphe blaßgelbe, hygroskopische Masse, die bald von selbst zerfließt und in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Bei 100° C schmilzt sie zu einer sirupartigen Masse, während sie sich bei höheren Temperaturen zersetzt. Die trockene Destillation liefert ein nach Essigsäure riechendes Destillat, das Ferrisalze schwarzfärbt. Die Lösungen des Teetannoides färben sich an der Luft. Eisensalze geben keine Fällung, während Barytwasser Fällung hervorruft. Bleizucker bedingt grauweißen, ammoniakalische Bleizuckerlösung gelben Niederschlag.

20. Tannoide der Nymphaeaceae.

Nymphaea alba, odorata, lutea sind von Grüning[1] auf Tannoide untersucht worden, der Nuphartannoid und Nymphaeatannoid fand.

1. Zur Darstellung des Nuphartannoides benutzte Grüning das ätherische Extrakt der Samen, von diesem destillierte er den größten Teil des Äthers ab und behandelte die rückständige Masse mit Wasser. Dann wurde mit Essigäther ausgeschüttelt, dieser auf dem Wasserbade verdampft und so das unreine Tannoid als eine schmutzig gelbe, leicht zu Pulver verreibliche Masse gewonnen.

Der Rückstand der Ätherextraktion wurde dann mit kochendem Alkohol behandelt, der Auszug eingedampft, mit Wasser mazeriert und mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt. Hierauf wurde mit Essigäther ausgeschüttelt, wobei das Tannoid aufgenommen wurde, und der Essigäther verdampft. Das jetzt erhaltene Präparat unterschied sich von dem obigen nicht, und so wurden beide Substanzen in Wasser gelöst und die zur Sättigung nötige Menge Kochsalz hinzugefügt. Der hierdurch erhaltene dickbreiige Niederschlag wurde mit gesättigter Kochsalzlösung gut ausgewaschen und mit 10prozentiger Kochsalzlösung weiter behandelt. Der hierbei in Lösung gehende Teil enthielt das Nuphartannoid. Der unlösliche Rückstand aber bildete das Nupharphlobaphen. Das Tannoid wurde dann aus der Kochsalzlösung mit Essigäther ausgeschüttelt und diese auf dem Dampf-

bade verdunstet. Dadurch erhielt Grüning das reine Nuphartannoid als eine hellgelbe, leicht zerreibliche Masse, die in Wasser klar löslich war, und Ferrisalze schwarzblau fällte. Im übrigen teilte es die Reaktionen aller Tannoide.

Das Nupharphlobaphen stellte eine glänzende, schwarze, amorphe, in dünneren Lagen braunrote durchsichtige Masse dar, die in warmem Wasser, Alkohol und konzentrierter Essigsäure löslich war. Aus den beiden letzteren Lösungen konnte es durch Wasser in Überschuß wieder abgeschieden werden. Die wässerige Lösung gab mit Bleisalz, Kupfersalz, Leim und Eisen Niederschläge. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrannte es schließlich, ohne Asche zu hinterlassen.

2. Um das Nymphaeatannoid darzustellen, wurde das Rhizom von Nymphaea alba kalt mit 95° Alkohol extrahiert. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser behandelt, in dem sich bis auf einen geringen grauen schmierigen Rückstand alles löste. Dieser Rückstand wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt, wobei sofort ein grauer Niederschlag entstand. Dieser wurde mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Derart erhielt man eine schwarze, leicht zu einem grauen Pulver zerreibliche Masse. Diese ließ sich mit absolutem Äther in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Der lösliche Teil war nach dem Verdunsten des Äthers eine hellgelbe amorphe, leicht zerreibliche Masse, die sich in leicht erwärmtem Wasser löste und beim Erkalten sich wieder abschied. In Alkalilauge, konzentrierter Tanninlösung, war sie ebenfalls löslich. Die Lösung in heißem Wasser gab mit Kupfer und Bleiacetat sowie Leim Niederschläge. Eisen erzeugte dunkelschwarzblaue Fällung. Die Formel des Nymphaeatannoides — von Grüning als Tannonymphaein bezeichnet (Arch. Pharm. 1882, S. 741) — wurde zu $C_{56}H_{52}O_{36}$ berechnet.

Der oben erwähnte in Äther unlösliche Teil, das Nymphaeaphlobaphen wurde von Grüning als eine spröde glänzendschwarze, amorphe Masse erhalten. Von dem Nymphaeatannoid unterschied es sich durch seine dunklere Farbe, seine schwere Löslichkeit in heißem Wasser und seine Unlöslichkeit in Äther. Seine Formel wurde auf $C_{56}H_{48}O_{36}$ berechnet.

Ferner isolierte Grüning noch einen in verdünnter Kochsalzlösung unlöslichen amorphen Körper, der sich leicht zu einem rotbraunen Pulver zerreiben ließ. Er bezeichnete ihn als „unlösliche Nymphaeagerbsäure", deren Formel im Mittel $C_{56}H_{56}O_{40}$ sein soll

21. Helianthtannoid.

Ludwig[1] stellte aus Helianthus annuus L. das Helianthtannoid dar, und zwar auf folgende Weise:

Er bediente sich eines Extraktes aus den von der Schale befreiten fein-

zerriebenen Samen der Pflanze mit kochendem starken Weingeist. Dieser Auszug wurde durch Abdestillieren des Weingeistes im Wasserstoffstrom konzentriert und der filtrierte Rückstand mit Bleizucker gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen und unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat dieser Flüssigkeit wurde verdunstet und darauf die Reinigung durch Wiederholung der Fällung mit Bleizucker und Wiederabscheidung aus dem Bleiniederschlag vorgenommen. Das Helianthtannoid stellte so eine amorphe grüngelbe Masse dar, von der Formel $C_{14}H_9O_8$. Es ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht löslich in Äther. Beim Erhitzen schmilzt es anfangs, färbt sich dann rasch braun, wobei es einen Geruch verbreitet, der an gebrannten Kaffee erinnert. Bei stärkerer Hitze entweichen brenzliche saure Destillationsprodukte, und den Rückstand bildet eine schwarze schwer verbrennliche Kohle. Auf dem Platinblech erhitzt, verkohlte die Masse und verbrannte, ohne Asche zu hinterlassen.

Kalkwasser bringt in der wässerigen Lösung des Tannoides einen gelben Niederschlag hervor, der, wenn Kalkwasser in Überschuß ist und er der Luft ausgesetzt wird, bald braun wird. Salzsäure löst diesen Niederschlag zu einer klaren, braungefärbten Flüssigkeit, während der frischgefällte, gelbe Niederschlag in Salzsäure völlig farblos löslich ist. Ferrichlorid erzeugt dunkelgrüne Färbung. Alkalische Flüssigkeiten werden gelb gefärbt, und ammoniakalische Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung, wird reduziert. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt Rotfärbung. Ebenso konzentrierte Salpetersäure. Beim Erwärmen entfärbt sich aber diese Flüssigkeit unter Entwicklung salpetriger Dämpfe. Silbernitrat gibt geringe weiße Trübung, neutrales und basisches Bleiacetat aber erzeugt schöne hellgelbe Niederschläge. Kaliumeisencyanür gibt keine Fällung.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserstoffstrom zerfällt das Tannoid in einen violetten Farbstoff und in einen gärungsfähigen Zucker.

Das chemische Verhalten des Helianthtannoides ist also übersichtlich folgendes:

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	löslich.
	2. Weingeist . . .	„
	3. Äther	unlöslich.
II. Ferrichlorid		dunkelgrüne Färbung.
III. Leim		—
IV. Alkalische Flüssigkeiten		Gelbfärbung.
V. Ammoniakalische Silberlösung . . .		Reduktion.
VI. Alkalische Kupferlösung		—
VII. Ferrocyankalium		—

VIII.	Salpetersäure	Rotfärbung.
IX.	Konzentrierte Schwefelsäure	„
X.	Verdünnte Salzsäure	beim Kochen: violetter Farbstoff + Zucker.
XI.	Kalkwasser	gelbe Fällung.
XII.	Neutrales Bleiacetat	hellgelbe Fällung.
XIII.	Basisches Bleiacetat	„ „
XIV.	Silbernitrat	weiße Trübung.

22. Gelbschotentannoid.

In den chinesischen Gelbschoten[1], Gardenia grandiflora Lour., sind zwei Tannoide enthalten. Das eine erhält man, wenn man die zerstoßenen Schoten mit Weingeist von 40° extrahiert, den Auszug im Kohlensäurestrom verdunstet und den Rückstand in Wasser aufnimmt. Das hierbei abgeschiedene Öl wird abfiltriert und das Tannoid durch Fällung mit Bleizucker gewonnen. Der Bleiniederschlag wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und das Tannoid durch nochmalige Überführung in das Bleisalz und durch abermalige Abscheidung daraus gereinigt. Es ist eine braungelbe Masse, die Ferrichlorid grünfärbt und der Formel $C_{23}H_{36}O_{14}$ entspricht.

Das zweite Tannoid wird aus den mit Weingeist erschöpften Früchten durch Wasser ausgezogen und durch Fällung des Auszuges mit Bleizucker, Behandlung des Niederschlages mit wenig Essigsäure, Ausfällen der dadurch entstandenen Lösung mit Ammoniak, Zersetzung des gefällten Bleisalzes unter Wasser durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrates dargestellt. Es soll der Formel $C_{46}H_{58}O_{27}$ entsprechen.

23. Rhamnustannoid.

Das Rhamnustannoid[1] wird aus Rhamnus cathartica und Rhamnus frangula auf folgende Weise dargestellt: Das aus den Beeren hergestellte Extrakt wird mit Weingeist ausgezogen, die Lösung verdunstet und mit Wasser vermischt. Das so erhaltene Rhamnustannoid wird durch Auswaschen, Trocknen, Auflösen in Äther und Verdunsten dieser Lösung gereinigt.

Es ist dann eine grüngelbe amorphe zerreibliche Masse von bitterlich herbem Geschmack und neutraler Reaktion. Beim Erwärmen zersetzt es sich erst, nachdem es geschmolzen ist. In Wasser ist es kaum löslich, dagegen leicht in Äther und Weingeist. Von wässerigem Ammoniak, von Kalilauge und Kalkwasser wird es mit gelber Farbe gelöst. Bereitet man eine kochende wässerige Lösung, so gibt diese mit Ferrisalzen Grünfärbung und olivengrüne Fällung, mit Bleisalzen orangegelbe und mit Brechweinstein nach längerer Zeit gelbe Fällung.

Sein chemisches Verhalten ist demgemäß folgendes:

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	kaum löslich.
	2. Äther	leicht löslich.
	3. Weingeist . . .	„ „
	4. Ammoniak . . .	löslich mit gelber Farbe.
	5. Kalilauge . . .	„ „ „ „
	6. Kalkwasser . . .	„ „ „ „
II. Ferrisalze		olivengrüne Fällung.
III. Brechweinstein		gelbe „
IV. Bleisalze		orangegelbe „
V. Leim		—

24. Coniferentannoide.

In den Coniferen ist eine ganze Reihe von Tannoiden enthalten. Schon Berzelius[1] hat in den Coniferenrinden ein Tannoid gefunden, das Eisensalze grün färbt und einen blauschwarzen Niederschlag erzeugt. Von dem Tannoid der Rubiaceen unterscheidet es sich nur dadurch, daß Brechweinstein nicht gefällt wird. In Pinus silvestris fand Kawalier[2] vier Tannoide, nämlich Pinitannsäure, Oxypinitannsäure, Cortepinitannsäure und Pinicortetannsäure. Rochleder und Kawalier vermehrten diese Reihe durch die Tannopinsäure und die Tannecortepinsäure.

Die Pinitannsäure ist ein gelblich-braunes Pulver, das leicht in Äther, Weingeist und Wasser löslich ist.[3] Bei 100° C wird es weich, bei 130° C bläht es sich auf und wird bei 140° C wieder fest. Ferrichlorid gibt einen dunkelbraunroten Niederschlag, während Leim und Brechweinstein keine Reaktion geben. Bleizucker bedingt gelbe Fällung. Beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet es einen in Wasser löslichen roten Körper. In diesem Falle bleibt in der Lösung eine Substanz zurück, die Kupferlösung reduziert. Körper, die mit Alaun oder Zinnsalzen gebeizt worden sind, werden sehr dauerhaft zitronen- bis chromgelb gefärbt.[4]

Die Oxypinitannsäure[5] $C_{28}H_{26}O_9$ wird aus dem weingeistigen Auszug der Nadeln gewonnen. Dieser wird verdunstet, mit Wasser vermischt, abfiltriert und mit Bleizucker das Bleisalz des Tannoides erhalten. Dieses wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. So erhält man das Tannoid als ein graues bis bräunliches, geruchloses, stark adstringierend schmeckendes Pulver. Dieses löst sich leicht in Wasser, Weingeist und — unter Gelbfärbung — in Ammoniak und Alkalien. Ferrichlorid wird grün gefärbt, während Leim keine Reaktion gibt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine rote Substanz.

Die Tannopinsäure[6] gleicht der Oxypinitannsäure. Ihre Formel ist $C_{28}H_{30}O_{13}$, und sie ist dadurch ausgezeichnet, daß sie sich leicht an der Luft oxydiert.

Die Ceropinsäure[7] $C_{36}H_{36}O_5$ ist eine weiße zerreibliche, wachsartige Masse, die aus mikroskopischen Kristallen besteht. Bei 100° C wird sie vollkommen flüssig, um dann wieder zu erstarren.

Die Pinicortetannsäure[8] $C_{32}H_{38}O_{23}$ ist ein rotbraunes Pulver, das nach dem Trocknen nur schwer im Wasser löslich ist. Ferrichlorid wird grün gefärbt und beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren gibt sie einen roten Körper.

Die Cortepinitannsäure[9] $C_{16}H_{14}O_7$ ist ein lebhaft rotes Pulver, das Eisenchlorid grün färbt.

Die Tannecortepinsäure[10] $C_{28}H_{26}O_{12}$ ist ein Pulver von rötlich-brauner Farbe und adstringierendem Geschmack. Eisenchlorid wird dunkelgrün, dann rotbraun gefärbt und schließlich schwarzgrün gefällt. Bei 100° C schmilzt sie noch nicht.

Die Pityxylonsäure[11] $C_{25}H_{40}O_8$ ist eine braungelbe, amorphe, hygroskopische, sauer reagierende, bitter schmeckende Masse, die sich in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leicht löst.

Das in Pinus canadensis enthaltene Hemlocktannoid[12] $C_{20}H_8O_{10}$ gleicht dem Eichenrindentannoid.

Die Darstellung dieser Tannoide erfolgt nach der Bleimethode, und es ist ihnen die Reaktion auf Ferrisalze gemeinsam, sowie ihre Nichtfällbarkeit durch Leim und Brechweinstein.

25. Asperulatannoid.

Das Asperulatannoid (Aspertannsäure) ist nach R. Schwarz[1] im Kraut von Asperula odorata L. vorhanden. Von Vielguth[2] wurde es auch in Galium mollugo L. wiedergefunden.

Seine Darstellung erfolgt wie die der Rubitannsäure, wodurch man es als eine leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Äther lösliche Masse von bräunlicher Farbe, säuerlichem Geschmack und ohne Geruch erhält. Es fällt weder Eiweiß noch Leim und Brechweinstein. Silberlösung wird reduziert und Ferrichlorid wird grün gefärbt. Mit Alkalien übergossen, bildet es eine Lösung, die an der Luft dunkel wird.

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	löslich.
	2. Weingeist . . .	„
	3. Äther	schwer löslich.
II. Ferrichlorid		Grünfärbung.
III. Eiweiß		—
IV. Leim		—
V. Brechweinstein		—
VI. Silberlösung		Reduktion.

26. Rhustannoid.

Das Rhustannoid[1] aus Rhus Toxicodendron L. eine gelblich-grüne firnisartige Masse, wird auf folgende Weise gewonnen:

Das ätherische Extrakt wird mit warmem Wasser ausgezogen, dieser Auszug wird nach zweitägigem Stehen filtriert. Durch Zusatz von wenig Bleizucker wird Schwefel- und Phosphorsäure daraus entfernt, und nun wird völlig mit Bleizucker ausgefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das wässerige Filtrat zur Trockne gebracht.

Die wässerige Lösung des Rhustannoides fällt und färbt Ferrichlorid dunkelgrün, Brechweinstein dunkelgelb, während es Leimlösung bei größerer Konzentration nur trübt.

27. Ipecacuanhatannoid.

Das Ipecacuanhatannoid[1] ist in der Wurzel von Cephaelis Ipecacuanha Rich. enthalten und von der Formel $C_{14}H_9O_7$. Seine Darstellung erfolgt nach der Bleimethode, durch welche man das Tannoid als einen amorphen, rötlich-braunen, bitterschmeckenden, sehr hygroskopischen Körper erhält. Dieser löst sich sehr leicht in Äther und Weingeist, Ferrisalze werden grün gefärbt. Diese Färbung wird auf Zusatz von Ammoniak violett. Mit Leim erhält man keinen Niederschlag.[2]

Silber- und Quecksilbersalze werden reduziert, mit neutralem Bleiacetat gibt es keinen, mit dreifach basischem Bleiacetat dagegen einen weißen Niederschlag.[3]

Sein Chemismus ist also folgender:

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	löslich.
	2. Äther	„
	3. Weingeist . . .	„
II. Ferrisalze		Grünfärbung.
III. Leim		—
IV. Neutrales Bleiacetat		—
V. Silbersalze		Reduktion.
VI. Quecksilbersalze		„
VII. dreifach basisches Bleiacetat . . .		weiße Fällung.

28. Fraxinustannoid.

W. Gintl[1] und Reinitzer fanden in den Blättern von Fraxinus excelsior das Fraxinustannoid.

Indem sie es durch die Bleimethode darstellten, erhielten sie das Fraxinustannoid als ein amorphes, gelbbraunes, glänzendes Pulver von goldgelber Farbe, das stark hygroskopisch ist und leicht zerfließt.[2] Es ist lös-

lich in Wasser, aus dem es durch Salzsäure, Schwefelsäure und Kochsalz wieder ausfällbar ist. In Alkohol und Essigsäure löst es sich ebenfalls leicht, dagegen ist es unlöslich in Benzol, Chloroform und absolutem Äther. Es ist auch durch Bleiacetat[3] aus seinen wässerigen Lösungen fällbar. Mit Ferrichlorid gibt es dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz ätzender oder kohlensaurer Alkalien blutrot wird. Bleizucker erzeugt einen goldgelben Niederschlag, der an der Luft sich schnell oxydiert. In der Wärme wird Fehlingsche Lösung reduziert und bei 100° C wird es in ein in kaltem Wasser fast unlösliches Anhydrid verwandelt. Wird es mit Schwefelsäure gekocht, so tritt Zersetzung ein, während beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon gebildet wird. Seine Formel wird zu $C_{26}H_{23}O_{14}$ angegeben.

Sein Chemismus gestaltet sich folgendermaßen:

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	löslich.
	2. Alkohol	„
	3. Essigäther . . .	„
	4. Benzol	unlöslich.
	5. Chloroform . . .	„
	6. absolutem Äther	„
II. Ferrichlorid		dunkelgrüne Färbung.
III. Leim		—
IV. Brechweinstein		—
V. Bleizucker		goldgelbe Fällung.
VI. Salzsäure		Fällung.
VII. Kochsalzfällung.		„
VIII. Bleiacetat		„
IX. Schwefelsäure		beim Kochen: Zersetzung.
X. Braunstein + Schwefelsäure		beim Erhitzen: Chinon.

29. Bixatannoid.

Mit den Bixaceen, deren Heimat Brasilien ist, und zu denen Maximiliana regia als Heil- und Nutzpflanze gehört, hat sich Peckolt[1] beschäftigt. Er stellte aus dem Bleiniederschlag des Extraktes das Bixatannoid als gelbbräunliche Masse dar. Diese löste sich leicht in Wasser und Alkohol. Ferrichlorid gibt tiefschwarze, Kaliumchromat schwarzbraune Färbung. Brechweinstein erzeugt gelbe, Barytwasser braune, Cinchoninsulfat weiße, Kupferacetat grünbräunliche Fällung. Mit Leimlösung scheidet sich eine bräunliche, zähe Masse ab. Die Menge des Bixatannoids betrug in den Blättern 0,77 %.

Sein Chemismus ist demnach folgender:

I. Löslichkeit in:	1. Wasser	löslich.
	2. Alkohol	„
II. Ferrichlorid		tiefschwarze Färbung.
III. Kaliumchromat		schwarzbraune „
IV. Brechweinstein		gelbe Fällung.
V. Barytwasser		braune „
VI. Cinchoninsulfat		weiße „
VII. Kupferacetat		grünbräunliche Fällung.
VIII. Leim		bräunliche zähe Masse.

XI. Analytische Hilfsmittel zur Erkennung der Tannoide.

Zum Nachweis der Tannoide hat man sich seit alter Zeit der Eisensalze und Alkaloide (Kristalloide) und des Eiweißes und Leimes (Kolloide) bedient.

Von den Kristalloiden spielen besonders die Ferrisalze und von diesen wieder das Ferrichlorid eine besondere Rolle, ja man hat dieses als spezifisches Reagens für Tannoide angesehen. Dies ist jedoch nicht aufrecht zu erhalten, da der Wirkungskreis des Ferrichlorids ein viel zu weiter ist. Infolgedessen erstreckt sich die Grün- und Blaufärbung, welche die Tannoide mit dem Ferrichlorid eingehen, auch auf andere Körper. So suchen z. B. die Monoderivate des Brenzkatechins in ihrer Reaktion mit Ferrichlorid die grüne Farbe zu erhalten, die bei dem Brenzkatechin durch dasselbe hervorgerufen wird[1]:

Protocatechusäure + Ferrichlorid	blaugrün.
α-Homoprotocatechusäure + Ferrichlorid	grasgrün.
Hydrokaffeesäure + Ferrichlorid	graugrün.
Homobrenzkatechin + Ferrichlorid	grün.
Protocatechualdehyd + Ferrichlorid	grün.

Ferner färben sich die aromatischen Monooxysäuren, deren Hydroxylgruppe sich zur Carboxylgruppe in Orthostellung befindet, auf Zusatz von Ferrichlorid in ihren wässerigen Lösungen violett oder blau. Aus diesem Grunde hat man die Unterscheidung in eisenbläuende und eisengrünende Gerbstoffe fallen gelassen, wenn auch der Eintritt einer grünen Tannoidreaktion auf den Zusammenhang des betreffenden Tannoides mit dem Brenzkatechin, der Eintritt einer blauen Färbung auf Beziehungen zum Pyrogallol hinweist.

Daß den Ferrisalzen eine spezifische Rolle als Tannoidreagens nicht zukommt, geht auch daraus hervor, daß sie Körper blau oder grün färben, die teils zu den Phenolen und aromatischen Säuren, teils zu den Glykosiden gehören. Ferrisalze färben blau[2]:

Orcin Resorcin Diresorcin Phloroglucin	welche Phenole sind.
Gallussäure Ellagsäure Eichentannoid Chebulinsäure Glaucohydroellagsäure	welche Säuren sind.
Arbutin Murrayetin	welche Glykoside sind.

Ferrisalze färben grün[3]:

Brenzkatechin Dibrenzkatechin	welche Phenole sind.
Protocatechusäure Ipecacuanhasäure	welche Säuren sind.
Quercetin Rutin Fraxin Fustin	welche Glykoside sind.

Die Bezeichnung der Ferrisalze als spezielle Tannoidreagenzien dürfte demnach ungerechtfertigt erscheinen. Sollten aber die gleichartigen Farbreaktionen dieser drei chemischen Gruppen mit den Ferrisalzen nicht auf irgendwelchen inneren Zusammenhang derselben mit den Tannoiden hindeuten?

Ähnlich wie mit den Ferrisalzen verhält es sich mit Sanios[4] Tannoidreaktion, dem Kaliumdichromat: Dieses gibt mit dem Katechin, das nicht zu den Tannoiden gehört, eine braune unlösliche Substanz, während es umgekehrt mit gewissen Tannoiden keine Reaktion gibt. Ferner gibt das Phenol ebenfalls mit dem Kaliumdichromat die den Tannoiden charakteristische Braunfärbung und das Brenzkatechin nimmt je nach dem Sättigungsgrad eine braune bis schwarze Färbung an. Dieselbe Reaktion zeigen auch die Phenole Hydrochinon und Pyrogallol.

Von den aromatischen Aminen geben Anilin und Xylidin auch Braunfärbung. Damit ist aber der Wirkungskreis dieses Reagens noch nicht erschöpft. Nickel weist besonders darauf hin, daß es ein bekanntes Reagens für Alkaloide ist, mit denen es Farben aller Art erzeugt. Infolge dieses weiten Wirkungskreises scheidet auch das Kaliumdichromat für den sicheren Nachweis der Tannoide aus.

Außer diesen Tannoidreaktionen sind heute noch eine stattliche Anzahl anderer in Gebrauch.

Young[5] benutzte zum Nachweis der Gallussäure das Kaliumcyanid, das Rotfärbung hervorruft.

Braemer[6] verwendet zu demselben Zweck eine Lösung, die in 10 ccm 1 g Natriumwolframat und 2 g Natriumacetat enthält. Diese Lösung erzeugt in saurer oder alkalischer Lösung mit Gallussäure einen strohgelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

H. Kunz-Krause[7] fand, 1. daß Liebermanns Reagens (6 g KNO_2 und 100 g konz. H_2SO_4) Glykotannoide, die Abkömmlinge der Oxyzimtsäure sind, in wässeriger Lösung unter Entwicklung von Blausäure zersetzt; und 2. daß bestimmte Tannoide in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium gelbe Fällungen geben (s. S. 45).

Dudley[8] benutzt zum Nachweis von Gallussäure verdünnte Pikrinsäurelösung und setzt Ammoniak in Überschuß zu. Hierdurch entsteht Rotfärbung, die in Grün übergeht.

Flückiger[9] verwendet Ferrisulfat und Natriumacetat. Dieses Reagens erzeugt Violettfärbung, die durch Mineralsäure wieder verschwindet.

Griggi[10] setzt einer 1prozentigen Gallussäurelösung Cyankaliumlösung 1:30 zu und erhält dadurch eine hellrubinrote Farbe, die beim Stehen verschwindet, beim Schütteln aber wieder erscheint.

Nasse[11] fand, daß Jodlösung in der wässerigen oder alkoholischen Lösung von Tannin, Gallussäure und Pyrogallol bei Anwesenheit geringer Mengen neutraler oder saurer Salze vorübergehend eine purpurrote Färbung bewirkt.

Böttinger[12] erhitzt das Tannin mit der doppelten Menge Phenylhydrazin und etwas Wasser zum Sieden. Hiervon bringt er 1—2 Tropfen in mit Natronlauge alkalisch gemachtes Wasser und erhält so eine blaue Farbe. Gallussäure gibt unter denselben Umständen gelbe bis orangegelbe Färbung.

Nach Büchner[13] erzeugen Bleiacetat + Kalilauge mit Tannin eine rote Lösung. Gallussäure gibt dagegen mit Bleiacetat eine karminrote Fällung, die in Natronlauge himbeerrot löslich ist.

David[14] verwendet zum Nachweis des Tannins Chlorbaryum und Kalilauge. Dieses Reagens bewirkt mit Tannin einen roten, mit Gallussäure dagegen einen blauen Niederschlag.

Gardener[15] erhielt in Tanninlösungen mit Ammoniummolybdat gelbe Fällung.

Guyard[16] benutzte mit Essigsäure angesäuertes Bleiacetat und erhält damit in Gallussäurelösung einen Niederschlag, der im Überschuß des Reagens löslich ist. Der mit Tannin erhaltene Niederschlag dagegen ist im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich.

Rawson[17] erhielt mit Chlorammonium und Ammoniak in Tanninlösung

einen weißen, rasch rötlich braun werdenden Niederschlag, während dasselbe Reagens mit Gallussäure nur Rotfärbung gab. Saul[18] löst 0,015 g Tannin in 3 ccm Wasser, setzt drei Tropfen einer 20prozentigen alkoholischen Thymollösung zu und schüttelt dies mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Es entsteht eine trübe Rosafärbung, die bei der Gallussäure nicht zu konstatieren ist.

Lutz[19] löst 2 g Kupfersulfat in 50 ccm Wasser und setzt soviel Ammoniak zu, daß sich der Niederschlag wieder löst, und füllt mit Wasser auf 100 ccm auf. Das Reagens bewirkt Braunfärbung der Gerbstoffe.

Procter[20] benutzt das Kaliumarsenat zum Nachweis des Tannins. Dieses erzeugt Grünfärbung, die auf Zusatz von Säuren rotviolett, auf Zusatz oxydierender Stoffe braun wird.

Nach Seyda[21] erzeugt Auronatriumchlorid in verdünnten Lösungen Purpurrotfärbung, in konzentrierten Lösungen Niederschläge.

Carpene[22] verwendet zum Nachweis der Tannoide im Wein ammoniakalische Zinkacetatlösung, die einen in Wasser und Ammoniak unlöslichen Niederschlag erzeugt.

Ferner kommen Metallsalze der Eisengruppe als Tannoidreagenzien in Betracht.

Von diesen fällen die Kobaltsalze die Tannoide braun ohne Unterschied.[23]

Das Uranacetat[24] dagegen gestattet eine Unterscheidung der Gallussäure und des Tannins, wenn seiner Lösung Natriumbikarbonat zugesetzt wird. Unter dieser Bedingung wird die Gallussäure gelb gefärbt, während das Tannin gefällt wird.

Von den Salzen der Schwermetalle[25] ist zunächst das Blei- und Kupferacetat zu erwähnen. Für das Bleiacetat ist zu bemerken, daß es mit einer unendlichen Reihe anderer Stoffe, die keine Tannoide sind, dieselben Reaktionen gibt und demnach für den Nachweis der Tannoide allein nicht zu gebrauchen ist.

Etwas anders verhält es sich mit dem Kupferacetat.[26] Dies gibt mit allen Tannoiden dieselbe Reaktion mit Ausnahme der Protocatechusäure, die rot gefällt wird. Es ließe sich das Reagens also zur Spezifizierung der Protocatechusäure verwenden.

Die Zinksalze[27] fällen alle Tannoide weiß oder gelb, sind demnach zur Spezialisierung ebenfalls nicht zu gebrauchen.

Ebenso verhalten sich die Platinsalze. Von ihnen kann das Platinchlorid in konzentrierter und neutraler Lösung zum Nachweis des Brenzkatechins verwendet werden.

Auch die Osmiumsäure[28] sollte zum Nachweis der Tannoide dienen. Es sei hier darauf hingewiesen, daß Braemer diese als das am wenigsten

spezifische Reagens bezeichnet, da schon das lebende Protoplasma die Osmiumsäure reduziert und eine blauschwarze Färbung gibt.

Die Titansäure[29] gestattet eine Differenzierung des Tannins, der Gallussäure und des Pyrogallols. Die Farbreaktionen sind gelb, braunrosa, graubraun.

Von den Alkalien ist das Natriumhypochlorit[30] als spezifisches Reagens für die Ellagsäure zu betrachten, da es mit ihr eine beständige Orangefärbung hervorruft.

Die Alkalihydrate[31] und die Hydrate der alkalischen Erden lassen eine Differenzierung der Quercitrine zu.

Nach obigem sind folgende Schlußfolgerungen möglich:

I. H. Kunz-Krause stellte fest, daß gewisse Tannoide durch die Natriumreaktion und die Glykotannoide, wenn sie Abkömmlinge der Oxyzimtsäure sind, durch Liebermanns Reagens charakterisiert werden.
II. Für Gallussäure ist eine spezifische Reaktion das Cyankalium.
III. Gallussäure und Tannin lassen sich unterscheiden durch ihre Reaktionen mit Phenylhydrazin (Böttinger), Bleiacetat + Kalilauge (Büchner), Chlorbaryum + Kalilauge (David), Bleiacetat angesäuert mit Essigsäure (Guyard), Chlorammonium + Ammoniak (Rawson), Thymollösung + konzentrierte Schwefelsäure (Saul), Uranacetat.
IV. Die Ellagsäure ist charakterisiert durch ihre Reaktionen mit Natriumhypochlorit und mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure.
V. Die Protocatechusäure durch ihre Reaktionen mit Kupferacetat.
VI. Das Brenzkatechin durch seine Reaktionen mit Kaliumdichromat, Platinchlorid, Natriumwolframat + Natriumacetat (Braemer).
VII. Die Quercitrine lassen sich durch Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden differenzieren.

XII. Anwendung der Tannoide.

Besondere Beachtung verdient die medizinische Verwendung der Tannoide. Das D. A. B. V. führt eine stattliche Reihe von tannoidhaltigen Präparaten und Drogen, wie Acidum tannicum, Tannalbin, Tannigen, Gallogen, Cordex Quercus, Gallae, Catechu, Rad. Ratanhiae, Folia Uvae Ursi, Folia Salviae, Folia Juglandis auf, woraus ohne weiteres hervorgeht, daß sie eine starke medizinische Verwendung finden. Darüber gibt Schwartze[1] Auskunft. Nach ihm werden sie bei Atonie der Muskelfasern, Blutflüssen, Blutstürzen, mineralischen und vegetabilischen Vergiftungen, Erschlaffung des Zellgewebes, bei Erweiterungen, Ausschwitzung, Schleimflüssen, Vorfällen, asthenischen Entzündungen, chronischen

Eiterungen, Blutungen, Zersetzungen, Neigung zu Fäulnis und dergl. angewendet.

Selbst eine Schilderung der Wirkung von Tannoiden finden wir hier. Tiere, die mit Chinarinde gefüttert worden waren, zeigten zusammengezogenen Darm mit verdickten Wandungen, das Herz war stark kontrahiert und die Lunge mit rötlichen Flecken bedeckt. Die Leber erschien gelblich und die Gallenblase war mit grünwässeriger Galle gefüllt.

Wie gestaltet sich nun die Wirkung der Tannoide? Das Tannin und mit ihm eine große Anzahl der übrigen Tannoide haben die Fähigkeit, Eiweiß und Leim aus ihren Lösungen auszufällen. Hierauf begründet sich die Wirkung der Tannoide als Styptica und Haemostatica. Ferner wirkt es bei direkter Einwirkung gefäßverengernd.[2]

Eine Resorption des Tannins ist ebenfalls möglich. Zunächst wird im Darm Eiweiß- und Leimtannat gebildet. Dieses löst sich im Überschuß des Eiweißes und Leimes, sowie in Alkalikarbonaten auf. Demgemäß kann Tannin in dem eiweißreichen, alkalischen Blut als Natriumtannat zu entfernten Organen geführt werden.[3]

Seine Ausscheidung erfolgt durch den Harn in Gestalt von Gallussäure und Pyrogallol.

Daneben entfaltet das Tannin auch noch eine desinfizierende Wirkung, wie Gregg[4] nachgewiesen hat.

Infolge dieser Eigenschaften finden die Tannoide, insbesondere das Tannin, eine ausgedehnte Anwendung bei den verschiedensten Erkrankungen. Die hauptsächlichsten Affektionen, bei denen es angewendet wird, sind Blutungen, wo es durch die Blutkoagulation rasch pfropfbildend wirkt, ferner Teleangiektasien, Hämorrhoidalknoten, Exkoriationen, Intertrigo, Hyperämien und vor allem bei Vergiftungen mit alkaloidhaltigen Substanzen. Die betreffenden Alkaloide werden als Tannate gefällt. Diese besitzen zwar keine absolute Unlöslichkeit im Magen- und Darmsaft, aber sie sind sehr schwer löslich. Doch darf dies nicht übersehen werden, da es sich infolgedessen notwendig macht, die Wirkung des chemischen Antidots durch die entleerende Methode zu unterstützen.

Sogar als Choleramittel[5] ist Tannin empfohlen worden, was aber wohl weniger begründet erscheint.

Innerlich verabreicht, wirkt das Tannin stark verstopfend und kann bei zu großer Dosierung eine heftige Gastroenteritis ulcerosa hervorrufen.[6]

Im übrigen zeigt das Tannin aber keine großen toxischen Eigenschaften. Todesfälle infolge von Tanninvergiftungen sind in der Literatur nicht bekannt. Nur Rollet[7] berichtet von einem Fall, wo ein Mädchen nach einer sehr großen Dosis Tannin gegen Diarrhoe eine heftige Gastroenteritis haemorrhagica et purulenta bekam, die nach mehreren Wochen aber behoben wurde.

Dagegen nahm Tully[8] eine Woche hindurch 4 Dosen à 0,6 g ohne Obstipation zu bekommen.

Nicht unbeachtlich bei der inneren Darreichung ist auch der zuerst von Kunz-Krause geführte Nachweis, daß das offizinelle Tannin (Acidum tannicum D. A. B. V.) nie, und damit auch in seinen reinsten Handelsmarken, völlig frei von ungebundener, d. h. neben dem eigentlichen Gallyltannoid in dem Tannin frei enthaltener Gallussäure ist, weil diese in ihrer Giftigkeit jenes übertrifft.

In der Technik finden die Tannoide hauptsächlich Anwendung in der sogenannten Rot- oder Lohgerberei, die sich auf die Eigenschaft der Tannoide gründet, mit der tierischen Haut Leder zu bilden. Als Gerbmaterial verwendet man hauptsächlich Eichen-, Quebracho- und Fichtenrinde, Sumach und dergl.

XIII. Experimenteller Teil.

Es ist nun bekannt, daß die in der Gerberei entstehenden Gerbbrühen verschiedentlich auch in die Flußläufe gelangen. In der Literatur finden sich hierüber bis jetzt nur allgemeine Angaben, daß derartige Gerbereiabwässer auch geeignet sind, die Flußläufe in einer den Fischbestand schädigenden Weise zu verunreinigen. Näheres über eine vergleichende Untersuchung der Wirkung der technisch verwendeten Tannoide auf Fische konnte ich jedoch in der Literatur nicht auffinden.

Auf Veranlassung des Herrn Obermedizinalrat Prof. Dr. Kunz-Krause, Direktor des Chemischen Instituts der Kgl. Tierärztlichen Hochschule zu Dresden, bin ich deshalb der experimentellen Prüfung der hiernach für die Fischzucht bedeutungsvollen Frage näher getreten, ob und inwieweit die verschiedenen Tannoide, die in der Gerberei Verwendung finden, eine schädigende Wirkung auf Fische und damit auf die Fischzucht auszuüben vermögen, deren Ergebnisse ich im Nachstehenden folgen lasse.

Versuchsanordnung.

Um die Gerbbrühen im kleinen nachzuahmen, wurden die Gerbdrogen 24 Stunden im Erlenmeyerkolben extrahiert und zwar 50 g Droge auf 300 g Wasser. Darauf wurden die wässerigen Extrakte koliert und auf Fläschchen gefüllt.

Das Gewicht der Fische wurde so bestimmt, daß zunächst ein Gefäß mit Wasser auf der Wage mit Gewicht und Schrot tariert wurde. Dann wurde der Fisch hineingesetzt und die Gewichtszunahme bestimmt, die das Gewicht des Fisches ausmachte.

Da es notwendig war, mit möglichst konstanten Wassermengen zu arbeiten, so wurden auf je 2 g Körpergewicht 500 g Wasser gerechnet.

Als Versuchstier wurde der gewöhnliche Goldfisch, Cyprinus aureus,

verwendet. Die Fische wurden zunächst, ehe das Drogenperkolat zugegeben wurde, in reines Wasser eingesetzt, um das Verhalten des Versuchstieres beim Zubringen der Gerbbrühen zu beobachten. Die Fütterung der Fische erfolgte aller 24 Stunden mit Fleischmehl.

Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende tannoidführende Drogen und Tannoide:

1. Weidenrinde,
2. Myrobalanen,
3. Quebrachoholz,
4. Birkenrinde,
5. u. 6. chinesische Galläpfel,
7. u. 8. Quebrachorinde,
9. Ratanhiawurzel,
10. Eichenrinde,
11. Sumach,
12. Ulmenrinde,
13. Sassafrasholz,
14. Dividivi,
15. Aleppo-Galläpfel.
16. offizinelles Tannin.

Versuch I.

Das Gewicht des Fisches betrug 2 g. Er erhielt 500 g Wasser und diesem wurden am 16. IV. 1912 vormittags 10 Uhr 5 g eines Perkolates (50 : 300) von Weidenrinde zugesetzt. Der Fisch schwimmt nach dem Einsetzen in das Gemenge munter umher und es ist kein Zeichen irgendwelchen Unbehagens zu erkennen.

11	Uhr	vormittag:	keine	Veränderung.
1	„	mittags:	„	„
3	„	nachmittags:	„	„
5	„	nachmittags:	„	„
6	„	abends:	„	„

Am 17. IV. 1912 vormittags 9 Uhr ist noch keine schädliche Wirkung des Perkolates zu bemerken. Der Fisch ist munter und nimmt das ihm dargebotene Futter gierig auf. Es werden infolgedessen nochmals 5 g desselben Perkolates zugesetzt.

11 Uhr vormittags: Fisch ist ruhiger und steht oft still.

12 Uhr mittags: Fisch schwimmt in Seitenlage und es zeigen sich leichte, krampfartige Zuckungen, die immer stärker werden. Der Fisch wird regellos im Gefäß umhergeworfen, so daß er des öfteren an die Gefäßwandung stößt. Oft stößt der Fisch schnell nach vorn, wobei angestrengte Atmung zu beobachten ist.

3 Uhr nachmittags: Fisch liegt in Seitenlage tot am Boden. Das Maul ist weit offen, die Kiemen sind stark hyperämisch und die Augen stark verdreht. Anderweitige innere Veränderungen konnten nicht festgestellt werden.

Versuchsdauer 20 Stunden.

Zusatz an Perkolat 10 g = Auszug aus 1,66 g Rinde.

Versuch II.

Das Gewicht des Fisches betrug 4 g. Deshalb wurden ihm 1000 g Wasser zugeteilt, dem am 21. IV. 1912 vormittags 11 Uhr 10 g eines Perkolates aus Fructus Myrobalani (50 : 300) zugesetzt wurden.

2 Uhr nachmittags: Fisch ist munter. Das dargereichte Futter wird lebhaft aufgenommen.

4 Uhr nachmittags: Fisch steht träge am Boden des Gefäßes. Beklopfen des Gefäßes erschreckt ihn nicht. Der Vorderteil ist ab und zu etwas aufgerichtet. Die Atmung ist sehr angestrengt. Oftmals steht der Fisch ganz still, um plötzlich rückwärts zu schnellen, es machen sich also dispnoeische Krämpfe bemerkbar.

6 Uhr nachmittags: Fisch schwimmt in Seitenlage an der Oberfläche des Wassers, zeigt aber sonst nichts besonderes. Er befindet sich in beginnender Agonie.

22. IV. 1912 8 Uhr früh: Fisch liegt in Seitenlage tot am Boden. Das Maul ist geschlossen, die Kiemen sind rötlichgrau mit blutigem Schleim bedeckt. Anderweitige Besonderheiten im Innern waren nicht zu bemerken.

Versuchsdauer 21 Stunden.

Zugesetztes Perkolat 10 g = Auszug aus 1,66 g Droge.

Versuch III.

Das Gewicht des Fisches betrug 2,5 g. An Wasser erhielt er 625 g. In dieses wurden am 19. IV. 1912 11 Uhr vormittags 10 g eines Perkolates (50 : 300) aus Quebrachoholz zugesetzt.

11 Uhr: Der Fisch zeigt beim Einsetzen in das Gemenge nichts abnormes. Er schwimmt munter ohne irgendwelche Zeichen von Unbehaglichkeit.

12 Uhr: Das Befinden ist unverändert. Das Futter wird gierig aufgenommen.

2 Uhr: Fisch schwimmt träge umher.

4 Uhr: Fisch steht träge an der Oberfläche des Wassers und bewegt sich kaum. Die Atmung steht oft sehr lange still, um dann plötzlich sehr rasch und angestrengt zu erfolgen.

6 Uhr: Das Befinden ist unverändert und zeigt keine anderweitigen Besonderheiten.

20. IV. 8 Uhr: Fisch schwimmt in Seitenlage an der Wasseroberfläche. Die Atmung ist nur sehr spärlich und die Augen sind verdreht.

10 Uhr: Fisch schwimmt in Seitenlage tot an der Wasseroberfläche. Das Maul ist halb offen. Die Kiemen sind in ihrer kaudalen Ausdehnung graudunkelrot, während sich an ihrem am weitesten cranial gelegenem Teil ein hellroter, 1 mm breiter Streifen be-

findet. In der Bauchhöhle ist eine geringe Menge einer graubräunlichen Flüssigkeit, ohne besonderem Geruch vorhanden.

Versuchsdauer 23 Stunden.

Zugesetztes Perkolat 10 g = Auszug aus 1,66 g Droge.

Versuch IV.

Das Gewicht des Fisches betrug 5 g. Die ihm zugeteilte Wassermenge betrug 1250 g. Dieser wurden am 14. IV. 1912 um 12 Uhr mittags 10 g eines Perkolates von Cortex Betulae (50 : 300) zugesetzt.

2 Uhr nachmittags: Fisch zeigt keine Besonderheiten. Das dargereichte Futter wird rasch aufgesucht und gierig aufgenommen.

4 Uhr nachmittags: Fisch kreist lebhaft im Wasser bald an der Oberfläche, bald in der Tiefe.

6 Uhr abends: Es sind keine abnormen Veränderungen wahrzunehmen.

15. IV. 1912 8 Uhr früh: Das Befinden des Fisches ist unverändert.

10 Uhr früh: Keine Veränderungen.

12 Uhr mittags: Das dargebotene Futter wird gut aufgenommen; da sich noch keine Wirkung des Perkolates bemerkbar macht, werden nochmals 10 g zugesetzt.

2 Uhr nachmittags: Fisch schwimmt munter im Wasser umher und zeigt keine Besonderheiten.

4 Uhr nachmittags: Der Fisch kreist lebhaft an der Wasseroberfläche und macht den Eindruck, als versuche er aus dem Gefäß zu entweichen. Die Atmung ist sehr lebhaft und das Verhalten des Fisches sehr aufgeregt. Die Augen zeigen einen ängstlichen Ausdruck.

6 Uhr abends: Es macht sich bei dem Fisch eine leichte Seitenlage bemerkbar, die ab und zu noch einmal korrigiert wird, aber schließlich innegehalten wird. Bewegung und Atmung ruhen fast ganz, doch ist letztere zeitweilig sehr lebhaft und angestrengt und macht dann den Eindruck einer Dispnoe. Die Augen werden dabei stark verdreht.

8 Uhr abends: Fisch schwimmt in Seitenlage tot an der Oberfläche. Das Maul ist geschlossen, die Kiemen sind schmutziggraurot und mit einer schleimigen Masse bedeckt.

Versuchsdauer 32 Stunden.

Zusatz an Perkolat 20 g = Auszug aus 3,32 g Rinde.

Versuch V.

Der Fisch wog 5 g. Ihm wurden 1250 g Wasser zuerteilt, in das 10 g eines Perkolates von Chinesischen Gallen (50 : 300) gebracht wurden. Der Versuch begann am 13. V. 1912 12 Uhr mittags. Beim Einsetzen machte der Fisch lebhafte schnappende Bewegungen.

3 Uhr nachmittags: Der Fisch steht fast bewegungslos am Boden. Der Schwanzteil ist stark dorsalwärts abgebogen. Die Bewegungen sind ganz gering und bestehen fast ausschließlich in trägem Rückwärtsrudern. Während dieser Bewegung atmet der Fisch lebhaft und zeigt eigentümliche, krampfartige Zuckungen.

5 Uhr nachmittags: Der Fisch schwimmt in Seitenlage an der Wasseroberfläche. Die Atmung erfolgt in langen Pausen. Die Augen sind medialwärts verdreht.

6 Uhr nachmittags: Der Fisch schwimmt in Seitenlage tot an der Wasseroberfläche. Das Maul ist weit geöffnet und die Kiemen sind stark dunkelrot. Bei Eröffnung der Leibeshöhle wölbte sich sofort die Schwimmblase entgegen. Anderweitige Besonderheiten waren nicht feststellbar.

Die Versuchsdauer betrug 6 Stunden.

Zusatz an Perkolat 10 g = Auszug aus 1,66 g Droge.

Versuch VI.

In diesem Versuch wurde die rasche Wirkung des Perkolates aus den Chinesischen Gallen einer nochmaligen Kontrolle unterworfen.

Ein Fisch wiegt $2^1/_2$ g. Am 14. V. 1912 9 Uhr vormittags wurden auf 625 g Wasser 5 g desselben Perkolates gegeben. Beim Einsetzen des Fisches machten sich deutliche Eindrücke des Unbehagens bemerkbar, die darin bestanden, daß der Fisch mit tiefen Kiemenschlägen lebhaft nach Luft schnappte und daß die Augen stark verdreht wurden.

11 Uhr vormittags: Steht der Fisch bereits in leichter Seitenlage fast vollkommen ruhig am Boden des Gefäßes. Auf Beklopfen desselben reagiert er nicht mehr.

12 Uhr mittags: Ist die Seitenlage vollkommen. Fisch steht lange Zeit in dieser Seitenlage still, um dann plötzlich energische krampfartig erscheinende Rückwärtsbewegungen auszuführen.

2 Uhr nachmittags: Schwimmt der Fisch in Seitenlage tot an der Wasseroberfläche. Das Maul ist halboffen, die Kiemen sind stark dunkelrot und mit grauweißlichem Schleim bedeckt. Die Augen sind stark verdreht.

Die Versuchsdauer betrug demnach 5 Stunden und der Zusatz an Perkolat 5 g = Auszug aus 0,83 g Droge.

Versuch VII.

Der Fisch wog 2 g, deshalb wurden ihm 500 g Wasser zuerteilt, dem 5 g eines Perkolates von Cortex Quebracho (50 : 300) zugesetzt wurden. Der Versuch begann am 16. IV. 1912.

2 Uhr nachmittags: Der Fisch schwamm munter im Wasser umher und beim Beklopfen des Gefäßes entflieht er rasch, ebenso beim Nahen eines Glasstabes von der Wasseroberfläche.
4 Uhr nachmittags: Fisch zeigt keine Besonderheiten.
6 Uhr abends: Keine Veränderungen.
17. IV. 1912 8 Uhr früh: Sind keine Besonderheiten wahrnehmbar.
9 Uhr vormittags: Der Fisch ist unverändert munter.
11 Uhr vormittags: Es ist leichte Seitenlage festzustellen. Auf Beklopfen des Gefäßes reagiert der Fisch nicht mehr. Durch leichtes Rühren mit einem Glasstab wird dem Wasser eine sanfte Strömung gegeben. Dieser kann der Fisch keinen Widerstand mehr entgegensetzen, sondern er läßt sich von ihr treiben.
12 Uhr mittags: Die Seitenlage ist vollkommen ausgeprägt. Der Fisch schwimmt an der Wasseroberfläche und wird plötzlich vorgeschnellt, so daß er sich oft an der Gefäßwand stößt. Auf derartige Krampferscheinungen folgt eine Ruhepause, während welcher der Fisch rasch und angestrengt atmet.
1 Uhr nachmittags: Der Fisch liegt in Seitenlage mit offenem Maul tot am Boden. Die Kiemen zeigen starke Rötung und die Augen sind stark verdreht.

Versuchsdauer 22 Stunden.
Zusatz an Perkolat 5 g = Auszug aus 0,83 g Droge.

Versuch VIII.

Wurde unter denselben Vorbedingungen wie Versuch VII ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß in Abständen von 5 Minuten je 5 g des Perkolates zugesetzt wurden, bis die gesamte zugesetzte Menge 100 g betrug. Ich wollte damit versuchen, die sofortige Todesgabe ungefähr festzustellen. Trotzdem eine so große Menge Perkolat zugesetzt wurde, trat keinerlei Wirkung ein. Die Quebrachorinde enthält durchschnittlich 27 % Tannoid. Demnach wäre in 50 g Quebrachorinde 13,5 g Tannoid enthalten, und da das Perkolat aus 50 : 300 hergestellt ist, so enthielten 100 g Perkolat $4^2/_3$ g Tannoid. Demnach käme auf 1 g Körpergewicht $2^1/_3$ Tannoid, das nach 2 Stunden noch keine Wirkung erkennen ließ. Die sofortige Todesgabe würde also sehr hoch sein, so daß mir die Fortsetzung des Versuches für die Praxis als ungeeignet erschien. Der Fisch war um 5 Uhr nachmittags tot und lag in Seitenlage am Boden.

Versuch IX.

Das Gewicht des Fisches betrug 3 g. Deswegen wurde er in 750 g Wasser gesetzt, dem 7,5 g eines Perkolates von Radix Ratanhiae (50 : 300) zuge-

setzt wurden. Der Versuch begann am 13. IV. 1912 vormittags 9 Uhr. Beim Einsetzen des Fisches ließen sich keine Besonderheiten feststellen.

11 Uhr vormittags: Fisch ist munter und schwimmt lebhaft im Wasser umher.

12 Uhr mittags: Die Lage ist unverändert, das Futter wird rasch aufgesucht und gierig verschlungen.

3 Uhr nachmittags: Keine Veränderungen.

5 Uhr nachmittags: Einem ins Wasser gebrachten Glasstab entflieht der Fisch rasch, ebenso wie auf Beklopfen des Gefäßes.

6 Uhr abends: Fisch steht meist ruhig am Boden, zeigt aber sonst keine Besonderheiten.

14. V. 1912 7 Uhr früh: Fisch zeigt Seitenstellung, die Atmung ist erschwert, denn die Kiemen werden sehr weit geöffnet und die einzelnen Kiemenschläge sind von sehr langer Dauer.

8 Uhr früh: Fisch liegt in Schwimmstellung tot am Boden. Das Maul ist weit offen und die Kiemen sind stark gerötet.

Versuchsdauer 23 Stunden.

Zusatz an Perkolat 7,5 g = Auszug aus 1,25 g Wurzel.

Versuch X.

Das Gewicht des Fisches betrug 2 g und die ihm zuerteilte Wassermenge 500 g. Dieser Wassermenge wurden 5 g eines Perkolates aus Cortex Quercus (50 : 300) zugesetzt. In diese Mischung wurde der Fisch am 11. IV. 1912 vormittags 9 Uhr eingesetzt, wobei er einige sehr ausgiebige Kiemenschläge machte, die auf mich den Eindruck machten, als wären sie der deutliche Ausdruck von einem Gefühl des Unbehagens.

11 Uhr vormittags: Fisch schwimmt träge im Wasser umher. Bald steht er still, bald bewegt er sich lebhaft vorwärts, wobei er vorwiegend am Boden Kreise zieht.

12 Uhr mittags: Das dargereichte Futter wird gierig aufgenommen. Besonderheiten sind nicht festzustellen.

3 Uhr nachmittags: Veränderungen sind nicht wahrnehmbar.

5 Uhr nachmittags: Fisch bewegt sich fast ausschließlich an der Wasseroberfläche.

6 Uhr abends: Fisch zeigt dasselbe Bild wie bei der vorhergehenden Beobachtung.

12. IV. 1912 7 Uhr früh: Der Fisch schwimmt in Seitenlage an der Wasseroberfläche. Die Kiemenschläge sind unregelmäßig; es wechseln lange ergiebige Kiemenschläge mit raschen, kurzen und oberflächlichen.

8 Uhr früh: Der Fisch schwimmt in Rückenlage tot an der Oberfläche, das Maul ist weit offen und die Kiemen sind dunkelrot gefärbt.

Versuchsdauer 23 Stunden.

Zusatz an Perkolat 5 g = Auszug aus 0,83 g Rinde.

Versuch XI.

Am 11. IV. 1912 11 Uhr vormittags wurde ein Fisch von 2 g in 500 g Wasser eingesetzt, dem 5 g eines Perkolates von Rhus coriaria (Sumach) (50 : 300) zugesetzt worden waren.

12 Uhr mittags: Der Fisch schwimmt munter im Wasser umher, sucht das ihm dargereichte Futter sofort auf und reagiert auf das Beklopfen des Gefäßes mit einem Glasstab, indem er rasch davon schwimmt.

5 Uhr nachmittags: Es sind keine Besonderheiten wahrnehmbar, der Fisch kreist vorwiegend an der Wasseroberfläche und atmet lebhaft mit raschen Kiemenschlägen.

6 Uhr nachmittags: Der Fisch hält sich fast ausschließlich am Boden des Gefäßes auf. Seine Bewegungen bestehen nur in einem leichten Flossenschlag ohne jedwede Ortsveränderung. Die Kiemenschläge erfolgen in regelmäßigen Abständen.

12. IV. 1912 8 Uhr früh: Der Fisch liegt in Seitenlage am Boden des Gefäßes. Die Atmung ist nur noch ganz gering, denn die Kiemen werden nur ein klein wenig gehoben. Die Augen zeigen einen ängstlichen Ausdruck, der durch unstetes Hin- und Herbewegen hervorgerufen wird.

9 Uhr früh: Der Fisch liegt in Seitenlage tot am Boden. Das Maul ist weit geöffnet und die Kiemen sind dunkelrot. Im Maul befindet sich eine geringe Masse zähen grauweißen Schleimes.

Versuchsdauer 22 Stunden.

Zusatz an Perkolat 5 g = Auszug aus 0,83 g Droge.

Versuch XII.

I. Das Gewicht des Fisches betrug 2 g, demgemäß erhielt er 500 g Wasser, dem am 11. IV. 1912 vormittags 10 Uhr 5 g eines Ulmenrindenperkolates (50 : 300) zugesetzt wurden.

12 Uhr mittags: Es sind keine Besonderheiten festzustellen, das Futter wird gierig aufgenommen.

3 Uhr nachmittags: Keine Veränderungen.

5 Uhr nachmittags: Keine Veränderungen.

6 Uhr nachmittags: Fisch schwimmt unverändert munter in der Flüssigkeit umher.

12. IV. 1912 8 Uhr früh: Es sind keine Veränderungen festzustellen. Der Fisch kreist lebhaft an der Wasseroberfläche.

12 Uhr mittags: Es läßt sich nichts abnormes feststellen. Das Futter wird mit Appetit aufgenommen.

3 Uhr nachmittags: Keine Veränderungen.

6 Uhr nachmittags: Fisch ist lebhaft und reagiert rasch auf Beklopfen des Gefäßes.

13. IV. 1912 8 Uhr früh: Lassen sich abermals keine Besonderheiten nachweisen.

10 Uhr vormittags: Werden nochmals 5 g desselben Perkolates zugesetzt.

12 Uhr mittags: Der Fisch scheint etwas aufgeregt, bald steht er still, bald stößt er rasch vorwärts. Das dargebotene Futter wird aufgenommen.

3 Uhr nachmittags: Es zeigt sich dasselbe Bild wie bei der vorhergehenden Beobachtung.

5 Uhr nachmittags: Fisch schwimmt an der Oberfläche des Wassers und schnappt lebhaft nach Luft.

6 Uhr abends: Der Fisch steht ruhig am Boden, die Kiemenschläge sind klein.

14. IV. 1912 8 Uhr früh: Der Fisch kreist langsam an der Wasseroberfläche und entflieht rasch einem in das Gefäß getauchten Glasstab.

II. 10 Uhr vormittags: Es lassen sich keine Besonderheiten feststellen. Infolgedessen werden nochmals 15 g Ulmenrindenperkolat zugesetzt. Sofort sind lebhafte Zuckungen wahrzunehmen, die wellenförmig vom Kopf schwanzwärts über den ganzen Körper ausgehen. Diese Krämpfe sind so stark, daß der Fisch oft über den Wasserspiegel herausgeworfen wird. Nach 30 Minuten war der Fisch tot. Er schwamm in Seitenlage tot an der Wasseroberfläche. Maul war weit geöffnet und die Kiemen zeigen Dunkelrotfärbung.

Versuchsdauer zu I: 72 Stunden, zu II: 30 Minuten.

Zusatz an Perkolat 25 g = Auszug aus 4,166 g Rinde.

Versuch XIII.

Ein Fisch von 4 g wurde in 1000 g Wasser, dem 10 g eines Perkolates von Lignum Sassafras (50:300) zugesetzt worden waren, eingesetzt. Der Versuch begann am 12. IV. 1912 10 Uhr vormittags.

12 Uhr mittags: Fisch ist munter und kreuzt lebhaft im Gefäß umher. Das Futter wird gierig aufgesucht.

3 Uhr nachmittags: Fisch zeigt keine abnormen Veränderungen.

5 Uhr nachmittags: Die Bewegungen des Fisches sind träge und bestehen fast nur in leichten Flossenbewegungen ohne Ortsveränderung.

6 Uhr abends: Der Fisch schwimmt in Seitenlage an der Oberfläche des Wassers. Die Kiemenschläge sind lang und ergiebig, erfolgen aber in größeren, unregelmäßigen Pausen.

7 Uhr abends: Der Fisch macht in Seitenlage den Eindruck, als ob der Tod schon eingetreten sei. Nur bei scharfem Hinsehen merkt man, daß die Kiemen fast unmerklich gehoben werden. Der Ausdruck des Auges ist starr.

8 Uhr abends: Der Fisch schwimmt in Seitenlage tot an der Oberfläche des Wassers. Das Maul ist weit offen und die Kiemen sind stark gerötet. Anderweitige Veränderungen lassen sich auch hier bei der Sektion nicht nachweisen.

Versuchsdauer 10 Stunden.

Zusatz an Perkolat 10 g = Auszug aus 1,66 g Holz.

Versuch XIV.

Ein Fisch von 2 g erhielt 500 g Wasser und in dieses wurden am 8. IV. 1912 vormittags 9 Uhr 5 g eines Perkolates von Dividivi (50 : 300) gebracht. Beim Einsetzen in die Flüssigkeit macht der Fisch 4—5 ergiebige Kiemenschläge, um sich dann fortwährend gegen die Gefäßwandung zu bewegen, gerade als wolle er sich aus der Flüssigkeit entfernen.

11 Uhr vormittags: Fisch schwimmt träge im Wasser umher, ohne besondere Veränderungen zu zeigen.

12 Uhr mittags: Das Futter wird mit gutem Appetit aufgenommen.

3 Uhr nachmittags: Der Fisch kreist fast ausschließlich an der Oberfläche des Wassers und atmet sehr rasch und regelmäßig.

5 Uhr nachmittags: Es zeigt sich dasselbe Bild wie bei der vorhergehenden Beobachtung. Die Bewegungen erscheinen aber etwas langsamer.

7 Uhr abends: Die Lage ist unverändert.

8 Uhr abends: Der Fisch schwimmt mit geschlossenem Maul in Seitenlage tot an der Wasseroberfläche. Die Kiemen zeigen wiederum Rötung, während der übrige Befund negativ ist.

Versuchsdauer 11 Stunden.

Zusatz an Perkolat 5 g = Auszug aus 0,83 g Droge.

Versuch XV.

Einem Fisch von 2,5 g wurden 625 g Wasser zuerteilt, in das 6,25 g Perkolat aus Gallae halepenses (50 : 300) am 12. IV. 1912 11 Uhr vormittags gebracht wurden. Die anhaltenden Bewegungen gegen die Gefäßwand beim Einsetzen des Fisches in die Flüssigkeit machten mir den Eindruck, als wolle der Fisch der ihm nicht zusagenden Flüssigkeit entfliehen.

12 Uhr mittags: Der Fisch wird gefüttert und nimmt das Futter gierig auf.

3 Uhr nachmittags: Der Fisch kreist lebhaft im Gefäß umher und zeigt keine Besonderheiten.

5 Uhr nachmittags: Der Fisch steht träge am Boden. Die Bewegungen sind aufs geringste beschränkt und die Kiemenschläge sind kaum wahrnehmbar.

6 Uhr nachmittags: Der Fisch liegt in Schwimmstellung mit weitgeöffnetem Maul tot am Boden des Gefäßes. Die Augen sind etwas verdreht. Außer Hyperämie der Kiemen läßt sich nichts Abnormes feststellen.

Versuchsdauer 7 Stunden. — Zusatz von Perkolat 6,25 g = Auszug aus 1,03 g Droge.

Versuch XVI.

Dieser wurde mit Tannin ausgeführt. Einem Fisch von 6,25 g wurden 1615 g Wasser zuerteilt, dem 16,15 g einer 1 prozentigen Tanninlösung zugesetzt wurde. Der Versuch begann am 22. III. 1912 nachmittags 4 Uhr. Am 23. III. 1912 vormittags 9 Uhr sucht sich der Fisch in Seitenlage an der Oberfläche zu erhalten, sinkt aber rasch wieder zu Boden. Dieses Bild ist bis zum 25. III. 1912 zu beobachten. An diesem Tage machen sich vormittags 9 Uhr zwischen je 8—11 Kiemenschlägen krampfartige Zuckungen bemerkbar. Nachmittags 2 Uhr ist der Fisch in Seitenlage an der Wasseroberfläche schwimmend tot.

Die Versuchsdauer erstreckte sich also auf 46 Stunden und die zugesetzte Lösungsmenge betrug 16,15 g. Da die Tanninlösung 1prozentig war, so betrug die tödlich wirkende Menge Tannin 0,162 g, und da der Fisch 6,5 g wog, so kam auf 1 g Körpergewicht 0,025 g Tannin.

Dieser Versuch brachte, da das Tannin ebenfalls die Fähigkeit hat, tierische Haut zu gerben, den Nachweis, daß die tödliche Wirkung der reinen Gerbbrühe auf ihren Gehalt an Tannoiden zurückzuführen ist.

XIV. Schlußfolgerung.

Die Versuche zeigen in übersichtlicher Zusammenstellung folgendes:

Verwendete Drogen	Tannoidgehalt der Drogen. g	Fisch-gewicht. g	Versuchs-dauer. Std.	Zusatz an Perkolat. g
Chinesische Gallen	59—70	5	5—6	5
Aleppo-Gallen	58,5	2,5	7	6,25
Sassafras-Holz	58	4	10	10
Dividivi	32—48	2	11	5
Myrobalanen	32—45	4	21	10
Quebracho-Rinde	27,5	4	22	5
Rhus coriaria (Sumach)	20—28	2	22	5
Quebrachoholz	16—28	2	23	10
Ratanhia-Wurzel	20	3	23	7,5
Eichenrinde	9—16	2	23	5
Weidenrinde	8—10	2	29	10
Birkenrinde	1,6—5,5	5	32	20
Ulmenrinde	2,9	2	72	25

Hieraus geht hervor, daß die Wirkung der Gerbbrühen vom Tannoidgehalt abhängig ist. Je höher der Tannoidgehalt einer Gerbdroge ist, desto rascher bewirkt sie den Tod der Fische. Das Körpergewicht der Fische spielt dabei keine Rolle.

Es fragt sich nun noch, wie die Gerbbrühen den Tod der Fische bewirken. Die Hyperämie der Kiemen, die in allen Fällen beobachtete Dispnoe gegen Ende der Versuche, sowie der im übrigen negative Befund weisen darauf hin, daß sich die Wirkung der Gerbbrühen in der Hauptsache auf die Kiemen erstreckt. Hier wird, ebenso wie man es im Darm bei übermäßigem Genuß von Tannin gefunden hat, die Kiemenschleimhaut gegerbt. Infolgedessen ist ein Gesamtaustausch in den Kiemen nicht mehr möglich, und der Fisch geht an Erstickung zugrunde, die durch Dispnoe, Zyanose der Kiemen und Krämpfe sich zu erkennen gibt.

Für diese Wirkung der Gerbbrühen sprechen auch die folgenden Versuche mit Maclurin-, Catechu- und Fabiana-Tannoid.

Drei Fische, deren Gewicht in allen drei Fällen je 2 g betrug, wurden in je 500 g Wasser gesetzt und diesem je 5 g einer 1prozentigen Fabiana-, Maclurin- und Catechutannoidlösung zugesetzt. Innerhalb einer Woche wurden so je 50 g dieser Lösungen zugesetzt, so daß nach Abschluß der Versuche 0,25 g Tannoid auf 1 g Körpergewicht kam. Trotzdem waren die Fische vollauf munter: Diese Tannoide, die die Fähigkeit zu gerben nicht besitzen, vermochten somit auch keine toxische Wirkung auf die Fische in der oben gedachten Richtung auszulösen.

Die Giftwirkung der Gerbbrühen beruht sonach auf ihrem Gerbvermögen. Dieses ist aber nur denjenigen Tannoiden eigen, die die charakteristische Gruppe der Rote (Phlobaphene)[2] abspalten. Somit ist es auch berechtigt, zu sagen, daß die toxische Wirkung der Gerbbrühen an die Gruppe der Rote gebunden ist.

Abgesehen von den übrigen in der Gerberei verwendeten Chemikalien wohnt also den reinen Gerbbrühen eine gewisse Giftwirkung auf die Bewohner unserer Flüsse inne, wie die Versuche bewiesen haben, und die Giftwirkung ist wohl ausschließlich auf den Tannoidgehalt zurückzuführen, wie ja auch der Versuch mit reinem Tannin bewiesen hat, das ebenfalls den Tod der Fische herbeiführen kann.

Die Versuche lehren aber auch, daß eine ziemlich beträchtliche Zeit notwendig ist, ehe der Exitus letalis bei den Fischen eintritt. Dabei muß allerdings in Betracht gezogen werden, daß die Konzentration in den vorliegenden Versuchen nur eine geringe ist. In den Gerbereien verfährt man derart, daß man den größten Teil der Gerbbrühen zurückbehält, um mit diesem aus den frisch zugesetzten Gerbmaterialien die gerbende Substanz in

möglichst vollkommener Weise zu extrahieren. Infolgedessen wird auch die Konzentration nach und nach eine höhere werden als in den Versuchen angewendet worden ist. Damit wird aber auch die Giftwirkung eine größere.

Die Giftwirkung dürfte aber auch von der Größe und Geschwindigkeit des Wasserlaufes abhängen, in den die Abwässer der Gerbereien eingelassen werden. Nach Mitteilung aus einem größeren Gerbereibetriebe werden die Abwässer nicht ständig in die Schleusen und damit in den zunächst liegenden Flußlauf abgelassen, sondern in gewissen Zeiträumen. Infolgedessen hat der Fluß Zeit, sich von einemmal zum anderen von den Gerbereiabwässern zu reinigen. Eine ununterbrochene Verunreinigung der Flußläufe durch Gerbereiabwässer findet also nicht statt, sondern diese ist auf gewisse Zeiträume beschränkt. Ferner muß man noch die Größe und Geschwindigkeit des Flußlaufes in Betracht ziehen.

Je träger der Strom, Fluß oder Bach dahinfließt, um so schwerer wird die schädliche Wirkung der Gerbereiabwässer sein, da sie eben länger auf die Fische einwirken können. Bei trägem Flußlauf wird zunächst die örtliche Wirkung in den Vordergrund treten, d. h. auf eine gewisse engbegrenzte Strecke wird sich das Fischsterben am deutlichsten und am ersten bemerkbar machen. Nach und nach wird sich jedoch diese örtliche Wirkung zu einer allgemeinen Wirkung gestalten, da bei trägem Lauf der Wasserader weder eine schnelle Wegführung noch eine baldige ausgiebige Verdünnung der Abwässer eintreten kann. Damit wird aber schließlich eine dauernde Allgemeinverseuchung des Wasserlaufes verbunden sein, die entweder einen Fortbestand der Fische überhaupt nicht mehr ermöglicht, oder die Eigenschaften des Wassers derart verändert, daß die in ihm sich noch kümmerlich erhaltenden Fische als Nahrungsmittel nicht mehr verwendbar sind.

Anders werden sich die Verhältnisse in einem rasch dahinfließenden Gebirgsbach gestalten. Hier werden die schädlichen Gerbereiabwässer sehr rasch zu Tale geführt, und es wird in den meisten Fällen an der nötigen Zeit mangeln, um die Giftwirkung auszulösen. Voraussetzung für einen solchen Verlauf ist jedoch, daß die Gerbbrühen nur von Zeit zu Zeit abgelassen werden und demgemäß den Flußlauf mit Unterbrechungen verunreinigen. Im anderen Falle würde auch hier nach und nach eine für den Fischbestand verderbliche Verseuchung des Flusses mit Gerbbrühen eintreten.

Von Bedeutung ist ferner der von der Wasserführung des einzelnen Wasserlaufes abhängige Verdünnungsgrad, da in einem wasserreichen Flußlauf die Verdünnung der Gerbbrühen ungleich ausgiebiger sein wird als in einem wasserarmen Bach.

Die Gefahr einer Schädigung durch Gerbbrühen wird bei einem großen Strom auch selbst bei trägem Lauf nie so groß sein als bei einem kleinen Bach

oder Fluß, selbst wenn diese einen jenen gegenüber beschleunigteren Lauf besitzen.

Für kleine Flußläufe erhöht sich die Gefahr durch Gerbereiabwässerschädigungen noch weiterhin durch die bereits oben erwähnte allmähliche Steigerung der Konzentration der den Flußläufen zugeführten Gerbbrühen, die bald die in den Versuchen angewendete übersteigen dürfte. Infolge dieser vermehrten Konzentration wird in einem kleinen Flußlauf die Verdünnung nur eine sehr geringe sein. Demgemäß wird auch eine Schädigung durch Gerbereiabwässer in einem kleinen Flußlauf viel größer sein als in einem großen. Ist die Konzentration der Gerbbrühen konstant, so wird die Gefahr einer Schädigung durch dieselben um so größer sein, je kleiner der Fluß ist, und um so kleiner, je größer er ist. Bezeichnet man die Schädigungsgefahr durch Gerbereiabwässer als G und die Größe des Flusses, unter der man den Querschnitt des Flusses versteht, als g, so besteht folgende Proportion: $G = \frac{1}{g}$.

Weiterhin ist die Gefahr einer Schädigung auch abhängig von der Konzentration der Gerbbrühen als solche und an sich. Je konzentrierter die Gerbbrühe ist, um so gefährlicher ist sie. Bezeichnet man die Schädigungsgefahr mit G, die Konzentration mit C, den als konstant aufzufassenden Schädlichkeitsfaktor mit K, so entspricht dies dem Ausdruck: $G = C \cdot K$.

Ein weiteres Verhältnis besteht aber auch noch zwischen der Gefahr der Gerbbrühenvergiftung und der Geschwindigkeit des Wasserlaufes. Je schneller das Wasser fließt, desto rascher werden die Gifte fortgeführt und um so geringer ist damit die Gefahr einer Schädigung. Bezeichnet man diese wiederum als G, die Geschwindigkeit des Flusses in Sekundenmetern mit v, so besteht folgendes umgekehrte Verhältnis: $G = \frac{1}{v}$.

XV. Zusammenfassung.

I. Unter Tannoiden versteht man Abkömmlinge aromatischer Oxysäuren wie: Protocatechusäure, Kaffeesäure (= Dioxyzimtsäure), 3-, 4-, 5-Trioxybenzoesäure, sowie deren Verbindungen mit Kohlenhydraten und nach Art dieser sich verhaltenden zyklischen Derivaten von Phenolen.

II. Die zweckentsprechendste, weil natürlichste Einteilung der Tannoide ist die nach Kunz-Krause. Er teilt die Tannoide, je nachdem sie als Abkömmlinge der Protocatechu- bez. der dieser entsprechenden Dioxyzimtsäure oder der Gallussäure erscheinen, ein in Protocatechutannoide und Gallotannoide der Benzol- und Styrolreihe.

Tannoide, die Kohlenhydrate abspalten, sind Glykotannoide, die, je nachdem sie Pentosen oder Hexosen enthalten, in Pentaglyko-

tannoide und Hexaglykotannoide zerfallen. Die Tannoide aber, bei denen an Stelle von Zucker Phloroglucin tritt, sind als Phloroglucotannoide zu unterscheiden.

III. Über die Physiologie der Tannoide bestehen die widersprechendsten Ansichten. Den tatsächlichen Verhältnissen trägt am allseitigsten die Auffassung von Kunz-Krause Rechnung, wonach die nichtglykosidischen Tannoide als Auswurfs- oder Ausschaltungsprodukte des pflanzlichen Organismus, die glykosidischen Tannoide dagegen als Zwischen- oder aber gegebenenfalls auch als Endprodukte der Zellularsynthese anzusprechen sind. Sie dienen zum Transport der Stärke von den Bildungsstätten derselben bis zu ihren Reserveplätzen. Hierauf tritt der Zerfall der Tannoide ein, wodurch sie Material zum weiteren Aufbau von Kohlenhydraten in der Glykosidgruppe liefern, während der dabei freiwerdende Säurerest zum Aufbau neuer Verbindungen, wie Harze, ätherischer Öle und — unter Zutritt von Stickstoff — auch Eiweißstoffe dient.

IV. Die wässerigen Auszüge tannoidhaltiger Drogen vermögen schädigend auf die Fische einzuwirken, ja diese selbst zu töten. Infolgedessen sind derartige Tannoide und deren Abkömmlinge und Abbauprodukte wie Rote und Phlobaphene als Schädlinge der Fischzucht anzusehen.

V. Soweit Gerbbrühen derartige Abbauprodukte in die Flußläufe einführen, wird ihre schädigende Wirkung auf Fische auch von ihrem Gehalt an solchen abhängig sein.

VI. Die Größe der Giftwirkung auf Fische wird bedingt sein:
   a) durch die Konzentration der Gerbbrühen,
   b) durch den von den Verhältnissen des Flußlaufes abhängigen Verdünnungsgrad.

VII. Der Verdünnungsgrad hängt ab von der durch den Wasserlauf
   a) nach seinem Querschnitt (Sekundenliter),
   b) nach seiner Geschwindigkeit (Sekundenmeter)
   zur Verfügung gestellten Wassermenge.

VIII. Eine Gefahrenverminderung der Gerbereiabwässer für die Fischzucht ist durch Anordnung des Kläranlagenzwanges für die Gerbereien gewährleistet.

Druck von B. G. Teubner in Dresden.